



Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène

Toufic Tayeh

► To cite this version:

Toufic Tayeh. Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux; Université Libanaise, 2014. Français. NNT : 2014BORD0011 . tel-01135172

HAL Id: tel-01135172

<https://theses.hal.science/tel-01135172>

Submitted on 24 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Et L'UNIVERSITÉ LIBANAISE

Par Toufic, TAYEH

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène

Directeur(s) de recherche : **Jean-Louis BOBET / Michel NAKHL**

Soutenue le 31-01-2014

Membres du jury :

M. Daoud NAOUFAL, Professeur, Université Libanaise

M. Houssam EL RASSY, Professeur associé, Université Américaine de Beyrouth

Mme Patricia DE RANGO, Directeur de recherche, Institut Néel

M. Luc AYMARD, Maître de conférences, I.R.C.S., Université de Picardie Jules Verne

M. Michel NAKHL, Professeur, LCPM, Université Libanaise

M. Jean-Louis BOBET, Professeur, ICMCB, Université Bordeaux I

Mme Mirvat ZAKHOUR, Professeur, LCPM, Université Libanaise

M. Jean-François SILVAIN, Directeur de recherche, ICMCB

Président du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Co-directrice de thèse

Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Madame Zeinab SAAD et Monsieur Thierry Toupance de m'avoir accepté en tant qu'étudiant de doctorat en cotutelle entre l'Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie de l'Université Libanaise et l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de l'Université Bordeaux I.

Ce travail de thèse s'est déroulé entre le Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM/PR2N) à Fanar et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB UPR-9048). A cet égard, je remercie Messieurs les professeurs Antonio KHOURY (directeur de la plateforme de recherche en nanosciences et nanotechnologie) et Michel NAKHL (directeur du laboratoire) au Liban et Messieurs Mario MAGLIONE (directeur du laboratoire) et Claude DELMAS (ancien directeur du laboratoire) en France.

Je souhaite surtout remercier l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF-Bureau Moyen Orient) pour avoir financé mes séjours en France.

Je suis très honoré de la présence, en tant que président du jury et examinateur de ce travail, de Monsieur Daoud NAOUFAL, professeur à l'Université Libanaise.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Madame Patricia DE RANGO et Monsieur Houssam EL RASSY pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également Monsieur Luc AYMARD pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse en tant qu'examineur.

Je souhaite vivement remercier mes directeurs de thèse, Messieurs Michel NAKHL et Jean-Louis BOBET, de même mes co-directeurs Madame Mirvat ZAKHOUR et Monsieur Jean-François SILVAIN, pour leur soutien et leur aide tout au long du projet. Ils ont fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De façon plus globale, je les remercie pour leur bonne humeur et leur compréhension qui m'ont permis de passer trois années agréables au sein des deux laboratoires.

Je remercie également les autres chercheurs, de mes équipes français et libanais, pour nos échanges et nos collaborations scientifiques, spécialement Professeur Samir MATAR (DR1 au CNRS) pour les fructueuses discussions que nous avons partagées ensemble et surtout pour le calcul théorique qui a enrichi ce travail.

Je remercie tous mes collègues du LCPM et de l'ICMCB pour leur enthousiasme qui a contribué à ce que mon travail se déroule dans d'excellentes conditions. Surtout mes collègues Dayan, Abdel-Salam, Tawfik et Gaelle au Liban puis Rafael, Samuel, Arthur, Livia, Cyril, Philippe, Madhu, Solange, Bassem, Aladji, Simon, Clio, Matthieu, Thomas, Marianne, Marion, Amélie, Guillaume, Hiroki et Evan en France.

En espérant n'omettre personne, je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail à l'ICMCB : Eric LEBRAUD et Stanislav PECHEV (diffraction X), Michel LAHAYE (microsonde), Christine LABRUGERE (XPS), Rodolphe DECOURT (mesures électriques), Dominique Denux (mesures thermiques), pour leur aide, leurs explications et leur entrain. Je tiens à remercier tout particulièrement Joel VILLOT (Technicien) et Sébastien FOURCADE (Ingénieur d'étude) pour leur aide technique précieuse.

Pour finir, je tiens à remercier Jésus-Christ, mon sauveur, sans qui rien ne serait. Je remercie aussi ma famille, surtout mon grand-père, mes parents, mon frère, sa fiancé et ma sœur, pour leurs encouragements depuis le commencement et finalement mon église "The Evangelical Apostolic Church of Lebanon", pour leurs prières. Merci chers frères et sœurs.

Résumé

L'hydrogène constitue un vecteur d'énergie très important. En effet, il est abondant à l'état combiné et sa combustion est très énergétique et non polluante. En revanche, le mode de stockage le plus sécurisant de ce gaz explosif c'est dans les métaux sous forme d'hydrures. Parmi ces métaux, le magnésium est l'un des plus prometteurs car il possède une capacité massique de stockage élevée (7.6%), un faible coût et une abondance naturelle. Cependant ses cinétiques sont lentes et son hydrures MgH_2 est très stable et mauvais conducteur de chaleur.

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer les performances du magnésium, en lui ajoutant des fibres de carbone comme renfort soit par broyage énergétique pour assurer une bonne intimité entre les deux, soit par coulage en bande, une technique qui permet d'orienter les fibres, pour un maximum de conductivité thermique. Nous étions donc intéressés à l'étude des cinétiques d'absorption/désorption où une amélioration a été observée après l'ajout du carbone par broyage. Une étude de la conductivité thermique était encore intéressante où le matériau préparé par coulage en bande, comme prévu, a présenté un très bon résultat.

D'autre part, nous avons effectué des tests d'hydrolyse pour la production délocalisée d'hydrogène. Ayant comme problème la formation d'une couche imperméable de Mg(OH)_2 en surface qui bloque la réaction, différents paramètres ont été modifiés (pH, T° , taille des particules, US etc...) et cela a donné un impact positif sur le rendement en hydrogène et la cinétique de la réaction.

Finalement, deux procédés de déformation plastique sévère i) le laminage et ii) l'ECAP ont été appliqués sur du TiH_2 et du MgH_2 . Ces deux techniques ont présenté un pouvoir de déstabilisation des hydrures et donc une diminution de la température de déshydruration. Ils ont encore montré un comportement différent du broyage mécanique de point de vue microcontrainte et orientation des plans cristallins.

Mots Clés : hydrogène, MgH_2 , fibres de carbone, coulage en bande, hydrolyse, laminage, ECAP.

Mg based composites for storage and/or in-situ production of hydrogen

Abstract

Hydrogen is a very important energy carrier. Indeed, it is abundant in the combined state and its combustion, very energetic, is non-polluting. However, the safest storage mode of this explosive gas is in the metal hydride form. Among metals, magnesium is one of the most promising one because its high mass capacity storage (7.6%), low cost and natural abundance. However its kinetics are slow and its hydride MgH_2 is very stable and has a poor thermal conductivity.

The objective of this thesis is to resolve most of the weaknesses of magnesium by adding carbon fibers as reinforcement using the ball milling process, a way to ensure a good contact between the two, either by tape casting, a technique to help in the fibers' orientation, for a maximum of thermal conductivity. We were therefore interested in the study of absorption / desorption kinetics, where an improvement was observed after the addition of carbon by grinding. A study of the thermal conductivity was also interesting, and the material prepared by tape casting, as expected, gave a very good result.

On the other hand, we performed some hydrolysis' tests to produce hydrogen. Having the problem of Mg(OH)_2 formation on the surface, that blocks the reaction; different parameters were modified (*e.g.* pH, T° , particle size, U.S.), which showed a positive impact on the hydrogen yield and reaction kinetics.

Finally, two severe plastic deformation methods: i) cold rolling and ii) ECAP were applied to the TiH_2 and MgH_2 samples. Both techniques showed a destabilizing power of hydrides and therefore a decrease in the temperature of dehydrogenation. They even showed different behaviors than the mechanical grinding from microstrain and planes orientation point of view.

Keywords : hydrogen, MgH_2 , carbon fibers, tape casting, hydrolysis, cold rolling, ECAP.

- LCPM / PR2N (EDST), Université Libanaise, Faculté des Sciences II, 90656, Jdeidet El Metn, Liban
- ICMCB, Université de Bordeaux, 87 Avenue du Dr Schweitzer, 33608 Pessac, France

“ Heureux l’homme qui a trouvé la sagesse, et l’homme qui possède l’intelligence !
Car le gain qu’elle procure est préférable à celui de l’argent, et le profit qu’on en tire vaut mieux
que l’or; elle est plus précieuse que les perles, elle a plus de valeur que tous les objets de prix ”

Proverbes 3.13–15

Sommaire

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I. Généralités sur l'hydrogène, sa production, son stockage et sa distribution.....	5
-----------------------------------------------------------------------------------------------------	----------

I.1. Introduction.....	7
-------------------------------	----------

I.2. Généralités énergétiques	7
--------------------------------------------	----------

I.2.1. Les énergies fossiles.....	8
-----------------------------------	---

I.2.2. L'énergie nucléaire.....	9
---------------------------------	---

I.2.3. Les énergies renouvelables	9
-----------------------------------------	---

I.3. L'Hydrogène.....	11
------------------------------	-----------

I.3.1. Généralités.....	11
-------------------------	----

I.3.2. L'hydrogène natif, une nouvelle source d'énergie.....	14
--------------------------------------------------------------	----

I.4. Production de l'hydrogène.....	16
--------------------------------------------	-----------

I.4.1. L'électrolyse de l'eau	17
-------------------------------------	----

I.4.2. Le vaporeformage	18
-------------------------------	----

I.4.3. L'oxydation partielle (POX, Partial Oxidation).....	19
------------------------------------------------------------	----

I.4.4. La production à partir des énergies renouvelables	21
----------------------------------------------------------------	----

I.4.5. La production à partir de la biomasse	23
----------------------------------------------------	----

I.4.6. La production par hydrolyse du magnésium et de son hydrure	23
-------------------------------------------------------------------------	----

I.5. Stockage de l'hydrogène.....	26
------------------------------------------	-----------

I.5.1. Le stockage gazeux sous pression.....	27
----------------------------------------------	----

I.5.2. Le stockage sous forme liquide	28
---------------------------------------------	----

I.5.2.1. <i>Stockage cryogénique</i>	28
--------------------------------------------	----

I.5.2.2. <i>Liquides organiques rechargeables</i>	29
---------------------------------------------------------	----

I.5.3. Stockage sous forme solide	29
-----------------------------------------	----

I.5.3.1. <i>Stockage dans des matériaux poreux et/ou nano poreux</i>	30
----------------------------------------------------------------------------	----

I.5.3.2. <i>Stockage sous forme d'hydrures métalliques</i>	32
------------------------------------------------------------------	----

I.6. Les hydrures métalliques à base de Magnésium	35
----------------------------------------------------------------	-----------

I.6.1. Généralités.....	35
-------------------------	----

I.6.2. L'amélioration des propriétés de stockage d'hydrogène	38
--------------------------------------------------------------------	----

I.6.3. Les mélanges composites à base de Mg.....	43
--------------------------------------------------	----

I.6.4. Mg / carbone.....	43
--------------------------	----

I.6.5. Les réservoirs MgH_2	44
-------------------------------------	----

I.7. Transport de l'Hydrogène	45
--------------------------------------------	-----------

I.7.1. Gazoduc pour hydrogène	45
-------------------------------------	----

I.7.2. Distribution d'hydrogène comprimé par citerne ou bouteilles	47
--------------------------------------------------------------------------	----

I.7.3. Stockage avant utilisation ou distribution	47
---------------------------------------------------------	----

I.7.4. Distribution pour utilisation mobile	48
---------------------------------------------------	----

I.8. Utilisation de l'hydrogène	48
----------------------------------------------	-----------

I.9. Conclusion	50
------------------------------	-----------

Références Bibliographiques du Chapitre I	53
--------------------------------------------------------	-----------

Chapitre II. Techniques Expérimentales 65

II.1. Méthodes de synthèse des composites à base de magnésium 67

II.1.1. Le broyage mécanique (mécanosynthèse)	67
II.1.1.1. Description de la méthode	67
II.1.1.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux	69
II.1.2. Le laminage.....	69
II.1.2.1. Description de la méthode.....	69
II.1.2.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux	70
II.1.3. L'Equal Channel Angular Pressing (ECAP)	70
II.1.3.1. Description de la méthode.....	70
II.1.3.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux	71
II.1.4. Le coulage en bande (tape casting).....	72
II.1.4.1. Description de la méthode.....	72
II.1.4.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux	74
II.1.5. Le frittage.....	74
II.1.5.1. Le frittage libre et contraint	74
II.1.5.2. Le frittage flash (Spark Plasma Sintering).....	75

II.2. Caractérisation physico-chimique 78

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	78
II.2.1.1. Appareillage et méthode.....	78
II.2.1.2. Principe de la mesure	78
II.2.2. Granulométrie Laser	79
II.2.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET	80
II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	83
II.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage.....	84
II.2.5.1. Principe de la mesure.....	84
II.2.5.2. Appareillage	84
II.2.6. Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène	85
II.2.6.1. Banc d'hydruration (pression – température).....	85
II.2.6.2. Cycleur automatique HERA® Hydrogen Systems.....	86
II.2.7. Mesures des propriétés thermiques.....	87

Références Bibliographiques du Chapitre II..... 89

Chapitre III. Travail Expérimental..... 93

III.1. Introduction..... 95

III.2. Partie expérimentale..... 95

III.2.1. Préparation de l'hydruide de magnésium.....	95
III.2.2. Broyage mécanique de MgH_2 commercial.....	100
III.2.3. Synthèse de composites à base de Mg par broyage mécanique	101
III.2.3.1. Fibres de carbone	101
III.2.3.2. Composites à base de Mg.....	102
III.2.3.3. Composites à base de MgH_2	104
III.2.4. Mise en forme du matériau composite MgH_2 /10% m. fibres de C	106
III.2.4.1. Méthodes classiques de métallurgie des poudres	106
III.2.4.2. Méthode de décoration.....	107

III.2.4.3. Spark Plasma Sintering « SPS »	109
III.2.4.4. Coulage en Bande	110
III.3. Résultats.....	115
III.3.1. Calcul des densités après frittage	115
III.3.2. Cinétiques de sorption	117
III.3.3. Diffusivité thermique.....	123
III.3.3.1. Mise en forme des matériaux	123
III.3.3.2. Calcul et résultats de conductivité thermique	123
III.4. Conclusion	128
III.5. Perspectives	129
Références Bibliographiques du Chapitre III	131

Chapitre IV. Production délocalisée de l'hydrogène 133

IV.1. Introduction.....	135
IV.2. Expérimental	135
IV.2.1. Description du montage utilisé pour cette étude	135
IV.2.2. La réaction entre MgH_2 et l'eau ultrapure.....	136
IV.2.3. Effet du pH	137
IV.2.4. Effet de la température	140
IV.2.5. Effet de la taille des particules	143
IV.2.5.1. Broyage de MgH_2 sans additifs	143
IV.2.5.2. Broyage de MgH_2 avec additifs.....	145
IV.2.5.3. Broyage de Mg	148
IV.2.5.4. Effet du laminage.....	149
IV.2.6. Effet des ultrasons	150
IV.2.7. Comparaison entre Mg et MgH_2	151
IV.3 Conclusion	152
Références Bibliographiques du chapitre IV.....	155

Chapitre V. 2 Procédés de Déformation Plastique Sévère 157

V.1. Introduction	159
V.2. Travail Expérimental.....	160
V.2.1. Synthèse de l'hydruure de titane TiH_2	160
V.2.1.1. TiH_2 micrométrique	160
V.2.1.2. TiH_2 nanométrique.....	160
V.2.2. Le Laminage	161
V.2.2.1. Laminage du titane	161
V.2.2.2. Laminage de l'hydruure de titane.....	162
V.2.2.3. Calcul de l'énergie d'activation	164
V.2.2.4. Laminage de MgH_2	169
V.2.3 Equal Channel Angular Pressing (ECAP)	173

V.2.3.1. ECAP de TiH_2	174
V.2.3.2. ECAP de MgH_2	180
V.3. Conclusion	183
Références Bibliographiques du chapitre V	185
 Conclusion Générale	 189
 Liste des tableaux	 193
Liste des figures	194
 Annexe. Calcul ab initio: Substitution du magnésium par du carbone	 201
A.1. Introduction	203
A.2. Méthodologie de calcul.....	203
A.3. Les calculs et les résultats	204
A.3.a. Construction des structures cristallines modèles	204
A.3.b. Optimisation de la géométrie et des énergies de cohésion	205
A.3.c. Hydrure modifié.....	206
A.3.d. Les modifications du caractère iono-covalent.....	207
A.4. Conclusion	208
Références Bibliographiques de l'Annexe	209

Introduction Générale

Le monde est entré dans une période critique de débat sur l'avenir de ses problèmes climatiques et son approvisionnement énergétique. L'accumulation dans l'atmosphère des gaz à effet de serre perturbe le climat. Notre planète s'échauffe anormalement, et de très graves perturbations nous menacent à l'avenir si nous ne réagissons pas: canicules et désertifications, inondations et tempêtes, disparition des glaciers et de la banquise, montée du niveau des mers,... 1 million d'espèces animales et végétales pourraient disparaître en 50 ans et des millions de personnes seront affectées. C'est surtout l'utilisation des combustibles fossiles pour le chauffage, les transports, la production d'électricité, les industries, etc... qui est responsable de l'augmentation du principal gaz à effet de serre, le CO₂. Chaque année, nous émettons ainsi plus de 8 gigatonnes de carbone sous forme de CO₂, soit en moyenne, nettement plus d'une tonne par terrien !

De plus, les combustibles fossiles (*charbon, pétrole et gaz naturel*) se sont accumulés dans le sous-sol durant des centaines de millions d'années, en particulier durant le carbonifère (-354 à -290 millions d'années). Il faut souligner ici la disproportion extraordinaire entre la vitesse avec laquelle ces ressources se sont accumulées dans le sous-sol et la vitesse avec laquelle l'homme les extrait. Moins de 200 ans pour tout consommer (au rythme d'aujourd'hui) par comparaison à, disons pour être simple, 200 millions d'années, dont les 60 millions d'années du carbonifère pour les accumuler. Soit 1.000.000 d'années pour un an ! Un million de fois plus vite ! Cela indique déjà que les quantités d'énergie que nous avons pris l'habitude d'utiliser sont tout simplement colossales !

L'augmentation des menaces du réchauffement climatique en raison de la consommation croissante de combustibles fossiles par notre planète et les problèmes liés à leur épuisement exigent d'adopter de nouvelles stratégies pour exploiter des sources d'énergie inépuisable. Des vraies alternatives doivent être développées aussi rapidement que possible.

L'un des combustibles les plus prometteurs pour l'avenir est l'**hydrogène**. Il a un contenu énergétique par unité de masse plus élevé (3 fois plus) que le pétrole et le gaz naturel. Il est facilement disponible en quantité importante dans l'eau et sa combustion ne produit pas d'émissions nocives. Cependant les méthodes actuelles de production et de stockage de l'hydrogène sont en grande partie inefficaces.

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique ne sera envisageable que lorsque les problématiques liées à sa production en masse et à son stockage seront résolues. Pour ce dernier problème, les hydrures métalliques sont les mieux adaptés d'un point de vue capacité volumique (2 fois celle de H₂ liquide et 3 fois celle de H₂ gazeux sous 700 bars) et sécurité. Toutefois, les matériaux disponibles actuellement ne permettent pas d'obtenir des capacités massiques élevées (*e.g.* 1,5% pour LaNi₅) ou alors présente des températures d'utilisation trop élevée (*e.g.* 350°C pour le Mg). Le développement des nouveaux composés intermétalliques ou composites à base de magnésium utilisables pour le stockage de l'hydrogène constitue l'une des préoccupations des chercheurs dans le domaine des énergies renouvelables et propres. Toutefois, les efforts se sont orientés jusqu'à présent soit vers la synthèse des mélanges composites à base de magnésium soit vers la synthèse des nouveaux intermétalliques à base de ce métal.

En effet, le magnésium est un excellent candidat pour le stockage de l'hydrogène à cause de son abondance, de son faible coût et de sa densité gravimétrique élevée (7,6% en masse d'hydrogène). Cependant, sur le plan pratique le magnésium présente des cinétiques d'absorption/désorption très lentes, une stabilité thermodynamique trop importante impliquant des températures de l'ordre de 350°C et une réaction d'absorption très exothermique. La solution partielle ou totale à ces problèmes constitue l'objectif de notre recherche.

Ce manuscrit est divisé en 5 chapitres. Un premier chapitre comportera une étude bibliographique sur l'importance de l'hydrogène comme vecteur énergétique, sa production, son transport et son stockage sous différentes formes et dans différents matériaux et surtout sous forme d'hydrures de magnésium et ses alliages.

Le deuxième chapitre traitera des méthodes expérimentales de synthèse et des techniques de caractérisation physico-chimiques des matériaux synthétisés que j'ai utilisées tout au long de ma thèse.

Le troisième chapitre décrira les procédés de préparation du magnésium modifié et des composites à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène (broyage mécanique, coulage en bande, frittage flash...), les tests d'absorption/désorption et les tests de diffusivité thermique.

Un quatrième chapitre sera consacré à la production délocalisée de l'hydrogène à partir de la réaction d'hydrolyse de l'hydruire de magnésium, en modifiant plusieurs paramètres (T° , pH, ultrasons, etc...).

Un dernier chapitre présentera les résultats obtenus à partir de deux techniques de déformation plastique sévère : le laminage et l'ECAP. Ces méthodes ont été utilisées pour modifier et déstabiliser l'hydruire de titane et l'hydruire de magnésium, ainsi des caractérisations des produits obtenus notamment par DSC seront discutées.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale et une annexe qui comportera une étude théorique « ab initio » de l'effet de substitution d'un atome de magnésium dans une structure tri-rutile « Mg_3H_6 » par un atome de carbone sur la déstabilisation de l'hydruire.

Chapitre I

Généralités sur l'hydrogène, sa production, son stockage et sa distribution

I.1. Introduction

Ce chapitre porte sur une étude bibliographique du vecteur énergétique qu'est l'hydrogène et présente les différentes formes d'énergies utilisées de nos jours. Dans un second temps, les caractéristiques de l'hydrogène, la découverte de ses sites naturels, sa production et son stockage seront abordés. On s'intéressera plus spécifiquement au stockage solide de l'hydrogène dans le magnésium. On traitera ensuite les problématiques de cette forme de stockage et des solutions déjà testées. On finira avec le transport et l'utilisation de l'hydrogène.

I.2. Généralités énergétiques

Aujourd'hui, les besoins énergétiques sont variés et font appel à différentes sources énergétiques. Ces différentes énergies primaires peuvent être classées selon 3 grandes familles:

- Energie fossile (*i.e.* pétrole, charbon, gaz)
- Energie nucléaire
- Energie renouvelable

En recherchant les ordres de grandeur, plutôt que la précision arithmétique, la situation dans les premières années du 21^{ème} siècle peut être résumée comme dans le tableau I.1 ci-dessous, extrait des statistiques de l'IEA (International Energy Agency) pour l'année 2010.

Source primaire	Mtep	%
Pétrole	4 120	32,4
Charbon	3 470	27,3
Gaz naturel	2 720	21,4
Nucléaire	725	5,7
Hydraulique	292	2,3
Renouvelables + déchets	1 386	10,9
TOTAL	12 717	100

Tab.I.1. La production mondiale d'énergie primaire en 2010 en millions de tep (Mtep) [1].

Il ressort de ce tableau que plus de 80% de la production mondiale d'énergie était basée en 2010 sur les combustibles fossiles. Si l'on ajoute la source nucléaire, on constate que 87,1% de la production mondiale d'énergie primaire est liée à des ressources non renouvelables [2].

I.2.1. Les énergies fossiles

Elles sont à l'heure actuelle les plus utilisées du fait de leur facilité de stockage et d'utilisation. Elles émettent une quantité importante de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O) ; la figure I.1 représente les différents secteurs utilisant ce type d'énergie et les principaux gaz résultant de leur combustion. Elles sont dites non-renouvelables, ou plus exactement renouvelables à très long terme. Depuis de nombreuses années, nous savons que les ressources en énergie fossile ne sont pas inépuisables et l'augmentation de leur consommation entraîne leur raréfaction et provoque une forte spéculation sur leur prix. Le cas le plus flagrant est l'augmentation du prix des carburants.

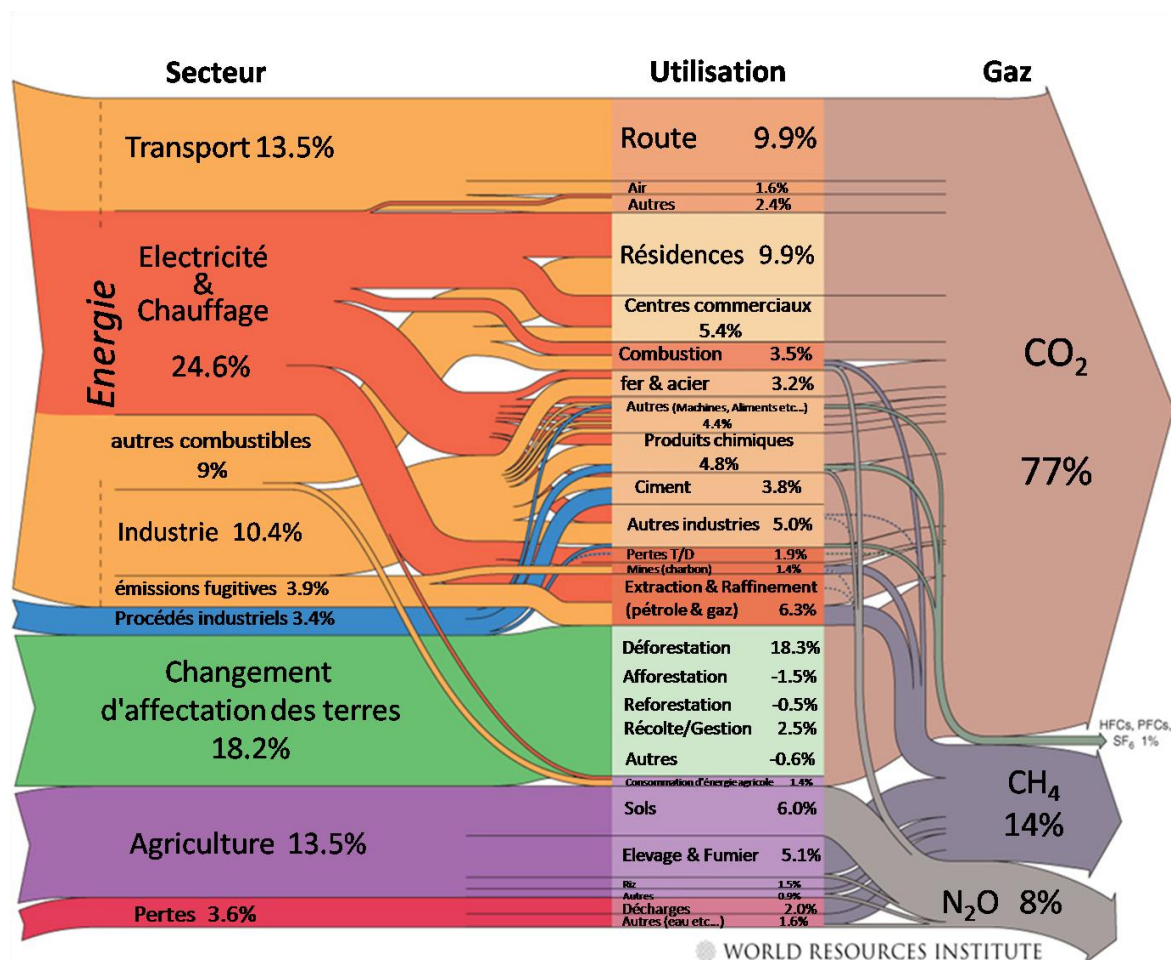


Fig.I.1. Les émissions de gaz à effet de serre liées à la consommation d'énergie fossile [3].

Par exemple, nous dépendons du pétrole, de manière directe pour nous chauffer et nous déplacer, mais aussi de manière indirecte avec toutes les matières plastiques ou autres objets manufacturés que nous utilisons au quotidien. En 2010, ces sources d'énergies représentaient 70% de la consommation énergétique de la France [4,5].

I.2.2. L'énergie nucléaire

L'énergie nucléaire présente l'avantage de produire très peu de gaz à effet de serre (si l'on fait exception de la construction de la centrale nucléaire). Cependant, elle nécessite la mise en œuvre d'une vraie filière de production en raison de la dangerosité des mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que du retraitement et du conditionnement des produits dangereux obtenus (*i.e.* radioactifs).

L'énergie nucléaire est très majoritairement utilisée pour la production d'électricité. On estime à 14% la part du nucléaire dans la production d'électricité mondiale. Dans certains pays tel que la France, cette part atteint 79% [4, 5].

Le séisme de Mars 2011 au Japon, qui a causé l'incident nucléaire de Fukushima, a poussé de nombreux pays (Japon et Allemagne notamment) à reconsidérer leur politique nucléaire. L'avenir de l'électricité «100% nucléaire» est fortement compromis et il serait important d'imaginer des solutions de production électrique durable.

I.2.3. Les énergies renouvelables

Outre l'enjeu environnemental, le développement des énergies renouvelables répond aussi à un besoin de diversification des sources d'énergie. Même si les énergies renouvelables sont théoriquement inépuisables, leurs potentiels varient en fonction des facteurs climatiques, de la localisation géographique et des possibilités de stockage. Cet aspect pose de nombreux problèmes au niveau de la gestion de leurs intermittences. En 2010, ces ressources représentaient 13% de la consommation énergétique en France [4, 5]. Dans les énergies renouvelables on note :

- *La biomasse:*

C'est une énergie qui émet peu de gaz à effet de serre et qui peut être stockée. Concernant particulièrement le bois-énergie, il y a une large disponibilité de la ressource et le prix du bois de chauffage ne suit pas le cours du pétrole. Elle ne peut avoir qu'un apport limité car le recours intensif à la biomasse entraînerait des impacts négatifs sur l'environnement tels que des phénomènes de déforestations (en cas d'exploitation intensive du bois-énergie), d'érosions des sols et de pollution des sols et des eaux (en cas de production intensive de biocarburant).

- *L'énergie hydraulique:*

C'est une énergie qui est liée au débit des cours d'eau (rivières, fleuves) et reste disponible tant que ces cours ne sont pas à sec. De plus, elle fournit de fortes puissances et elle peut être

stockée dans les retenues d'eau. Elle a également un fort potentiel car seulement 20% des sites possibles font l'objet d'une exploitation dans le monde.

Son exploitation a toutefois des impacts écologiques puisque les barrages menacent d'extinction des espèces terrestres et aquatiques et portent aussi atteinte à la biodiversité. Par ailleurs, les plus gros barrages (voir par exemple le barrage des trois gorges en Chine) entraînent parfois un déplacement de population et il y a toujours des risques de rupture de barrage qui peuvent engendrer des dégâts humains et matériels considérables.

- *L'énergie éolienne:*

C'est une énergie totalement propre et renouvelable. Son exploitation n'engendre ni déchet, ni rejet. De plus, les petites installations permettent d'électrifier les sites isolés, et les sites où sont implantées des éoliennes restent toujours exploitables pour d'autres utilisations (agriculture, ...). Le rendement dépend de la vitesse du vent (pour une éolienne optimisée la puissance est proportionnelle au cube de la vitesse du vent). Toutefois, les éoliennes ne sont pas esthétiques et peuvent nuire au paysage. De plus, elles demandent un entretien permanent (nettoyage des pales, graissage,...) pour ne pas perdre de leurs qualités car ce sont des systèmes mécaniques mobiles.

- *L'énergie solaire thermique:*

L'énergie solaire thermique permet d'avoir de l'eau chaude gratuitement. Elle permet de produire jusqu'à 50% de l'énergie de chauffage utile à une habitation. Malheureusement c'est une énergie très coûteuse car le retour sur investissement est plutôt long (> 10 ans) et la durée de vie des panneaux est limitée (20 à 25 ans).

- *L'énergie solaire photovoltaïque:*

Elle est idéale pour les sites isolés ou les sites qui ne sont pas reliés à un réseau électrique. Cependant, le rendement est assez faible et dépend du climat et de la situation géographique.

- *L'énergie géothermique:*

C'est une énergie qui ne produit aucun déchet et sa ressource reste inépuisable. Toutefois, la surexploitation d'un gisement entraîne une chute de température du sous-sol, ceci conduisant à une baisse progressive de la qualité du gisement.

Enfin, la figure I.2 représente un résumé et une classification des différentes ressources d'énergie sur Terre.

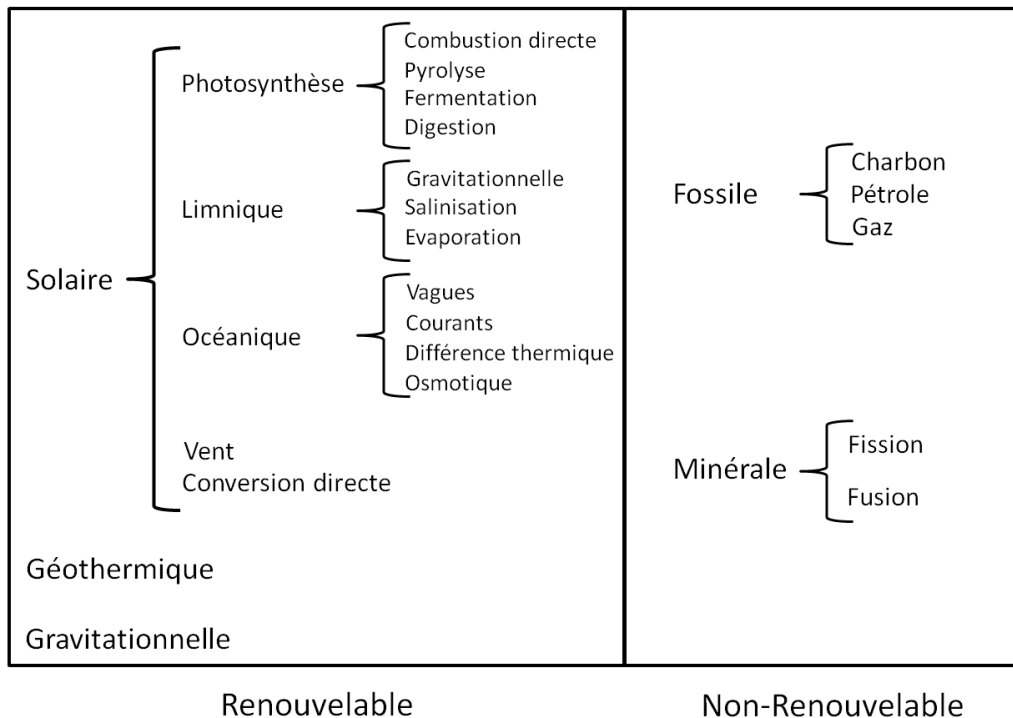
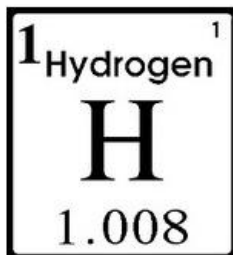


Fig.1.2. Les ressources d'énergie sur Terre [6].

I.3. L'Hydrogène

I.3.1. Généralités



L'hydrogène, de symbole chimique H, est le plus léger de tous les éléments (poids atomique 1,00794 u.m.a.). Son numéro atomique est $Z = 1$ (e.g. une piscine olympique pleine d'hydrogène ne pèserait qu'à peine 1 kg). Son nom d'origine grec vient de la combinaison du préfixe « hydro », du grec ὑδωρ (hudôr) signifiant « eau », et du suffixe « gène », du grec γεννᾶν (gennan), « engendrer », c'est-à-dire l'élément qui génère l'eau. Il est le neuvième élément le plus abondant sur la croûte terrestre (1400 mg/kg) et le deuxième élément le plus abondant dans les mers après l'oxygène (1.08×10^5 mg/l). En outre, il est l'élément le plus abondant de l'univers, soit 91% en masse de notre système solaire. Dans les conditions normales de température et de pression, c'est un gaz incolore, inodore, insipide, non corrosif, non toxique et inflammable. Il a été découvert par Henry Cavendish en Angleterre en 1766 et nommé par Antoine Laurent de Lavoisier en 1783 [7].

Dans les conditions normales, l'hydrogène est gazeux. Sous pression atmosphérique, l'hydrogène se liquéfie à $-252,87^\circ\text{C}$. Ayant le deuxième point d'ébullition le plus bas parmi tous les éléments après l'hélium, il se solidifie à $-259,34^\circ\text{C}$. Le point d'ébullition de l'hydrogène augmente par l'application d'une pression, jusqu'à son point critique de -240°C à

12,98 bars où sa masse volumique devient $30,09 \text{ kg/m}^3$. L'application d'une pression plus élevée n'a plus d'influence sur la température d'ébullition [8]. La figure I.3 représente le diagramme d'état de l'hydrogène.

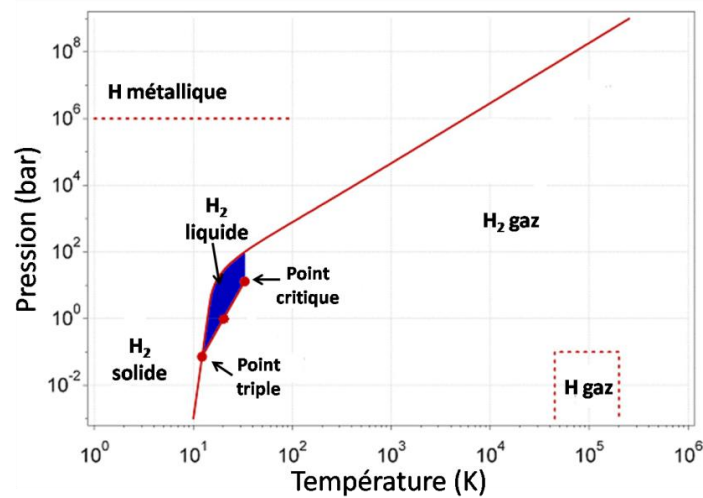


Fig.I.3. Diagramme d'état de l'hydrogène [9].

La masse volumique de l'hydrogène gazeux est de $0,085 \text{ kg/m}^3$ (à 1,013 bar et 15°C), soit 7% de la densité de l'air; $70,973 \text{ kg/m}^3$ à l'état liquide (à 1,013 bar et $-252,8^\circ\text{C}$), soit 7% de la densité de l'eau, et $70,6 \text{ kg/m}^3$ sous forme de solide (-262°C). Dans les conditions normales, l'hydrogène gazeux est environ 8 fois moins dense que le méthane, l'hydrogène liquide 6 fois moins dense que le méthane liquide et 55 fois moins dense que l'essence liquide. En outre, le rapport volumique entre l'hydrogène gazeux et liquide à la pression ambiante pour une masse donnée est de 848, et le rapport en volume entre l'hydrogène à 1 bar et l'hydrogène comprimé à 700 bars est de 440. Par conséquent, l'hydrogène comprimé ne peut pas atteindre la densité de l'hydrogène liquide quelque soit la condition de pression. Enfin, il est intéressant de noter qu'on pourra trouver plus d'hydrogène dans un volume d'eau donné ou dans l'essence que dans l'hydrogène à l'état liquide pur (111 kg/m^3 , 84 kg/m^3 et 71 kg/m^3 respectivement).

Comparé à d'autres combustibles conventionnels, l'hydrogène a une densité d'énergie massique au moins 2,5 fois plus élevée (figure I.4). Par conséquent, sur une base pondérale, la quantité de carburant nécessaire pour délivrer une quantité d'énergie donnée est considérablement réduite lorsque l'hydrogène est utilisé. De plus, l'hydrogène a une plus faible densité d'énergie volumique que les carburants classiques (figure I.5). Afin de mettre ces chiffres en perspective, un réservoir d'essence de 50 litres est équivalent en énergie à un réservoir de 460 litres d'hydrogène comprimé à 350 bars, ou à un réservoir de 340 litres comprimé à 700 bars, ou encore à un réservoir de 185 litres d'hydrogène liquide.

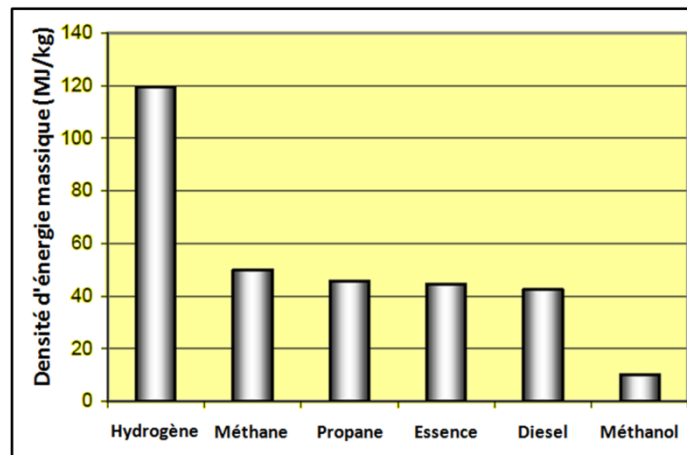


Fig.I.4. Comparaison des densités d'énergies massiques de quelques carburants [10].

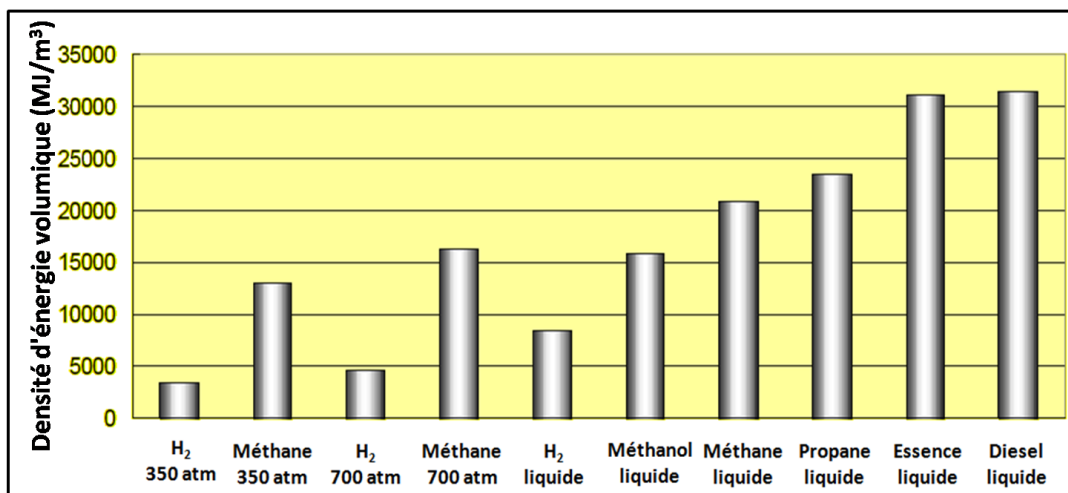


Fig.I.5. Comparaison des densités d'énergies volumiques de quelques carburants [10].

L'augmentation des menaces du réchauffement climatique, liée à la consommation croissante de combustibles fossiles, exige d'adopter de nouvelles stratégies pour exploiter des sources d'énergie inépuisables. L'hydrogène est un vecteur énergétique très prometteur en tant qu'option énergétique propre. Il est considéré comme un candidat idéal pour les deux applications (stationnaire et mobile) car il respecte l'environnement en évitant l'émission de CO₂. Il réduit la consommation d'énergie fossile qui est épuisable, et augmente l'efficacité du processus de conversion d'énergie pour les moteurs à combustion interne et les piles à combustible à membrane échangeuse de protons.

Les plus importantes caractéristiques qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur sont :

- *c'est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante ;*

- *il est facile à transporter ;*
- *il peut être produit en quantité presque illimitée.*

Les inconvénients de l'hydrogène comme vecteur énergétique peuvent être résumés comme suit :

- *ses domaines d'inflammabilité et de détonation dans l'air sont plus larges que celles du gaz naturel, d'un facteur 5 environ ;*
- *sa légèreté implique une densité énergétique volumique moins favorable au stockage sous forme gazeuse, que celle du gaz naturel ;*
- *l'énergie minimale nécessaire pour l'enflammer est dix fois inférieure à celles des hydrocarbures classiques (20 μJ pour l'hydrogène contre 260 μJ pour le propane ou 290 μJ pour le méthane) ;*
- *il a une mauvaise image auprès du grand public puisqu'il est considéré comme un gaz dangereux (syndrome de l'Hindenburg et bombe à hydrogène).*

I.3.2. L'hydrogène natif, une nouvelle source d'énergie

L'hydrogène (H_2), tel que nous l'envisageons aujourd'hui, n'est pas considéré comme une source d'énergie mais comme un vecteur d'énergie; il n'existe pas (ou très peu) à l'état naturel comme les énergies fossiles mais il résulte de la transformation d'une ressource.

Pourtant, la Terre peut produire de l'hydrogène [10, 11]. C'est même une histoire antique, puisque les Grecs anciens connaissaient les flammes permanentes qui s'échappaient des trous du mont Chimère, en Turquie; elles étaient surtout alimentées par un flux de méthane, mais aussi par un flux d'hydrogène. Depuis la fin des années 70, avec l'exploration des fonds sous-marins, les scientifiques savent qu'il en existe d'autres sources. Jean-Luc Charlou et Yves Fouquet, géologues à l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer), ont multiplié lors des années 90 les missions sur les «dorsales océaniques», ces gigantesques lignes de fracture à partir desquelles se forment les planchers des océans. En 2002, ils ont ainsi publié la découverte d'intenses flux d'hydrogène émis par des «fumeurs noirs», cheminées d'où sortent des fluides hydrothermaux mêlés de gaz, sur la dorsale de l'Atlantique Nord [13].

Deux hypothèses ont été établies sur l'origine de H_2 :

- L'une précise que dans les roches il y a de l'olivine qui contient du fer réduit. Il capte l'oxygène de l'eau qui circule dans les roches et sépare l'hydrogène selon la réaction décrite en figure I.6. Cette réaction est encore appelée réaction de serpentinisation.

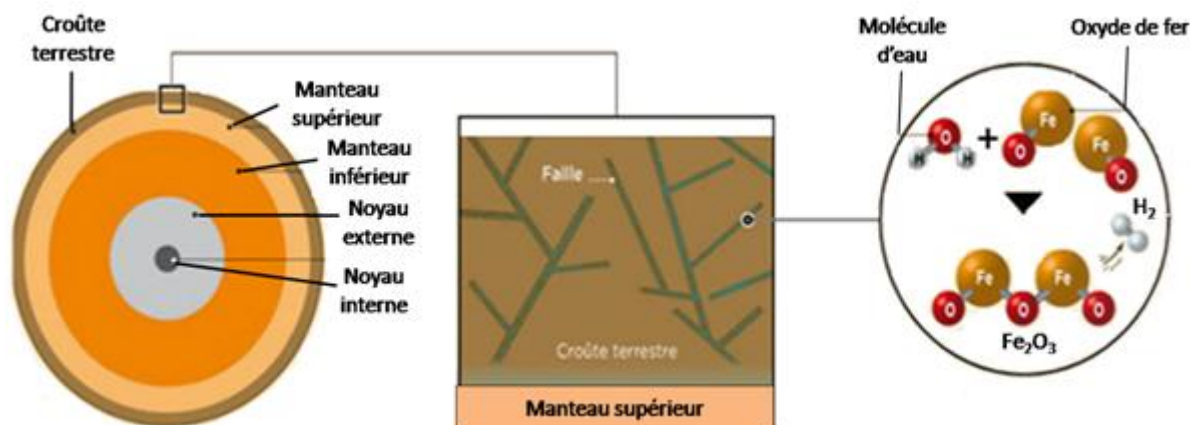


Fig. I.6. Formation de l'hydrogène dans le manteau supérieur [14].

- Dans la seconde hypothèse, on estime que c'est un stock d'hydrogène enfoui depuis des milliards d'années. Cette hypothèse est basée sur un processus de séparation de l'hydrogène à partir de molécules d'eau ou de gaz naturel. C'est d'ailleurs l'explication logique des «trous de sorcières». Au fur et à mesure que les molécules d'eau se divisent en hydrogène et oxygène, il se forme une dépression dans le sol.

Les différents sites de formation de l'hydrogène sur Terre sont présentés en figure I.7.

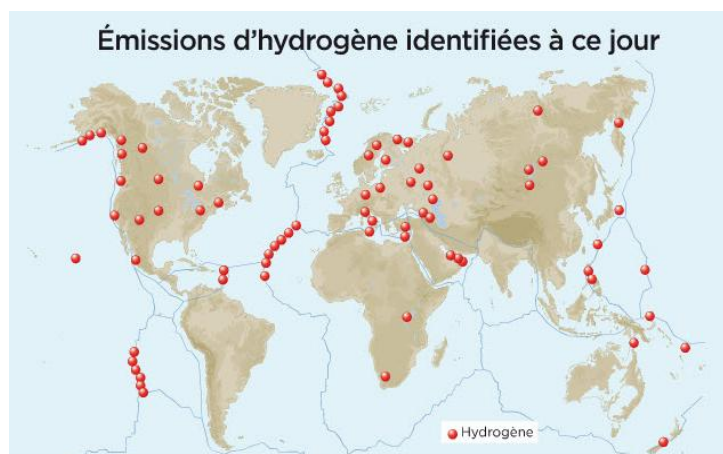


Fig. I.7. Différents sites de formation de l'hydrogène découverts sur Terre [14].

Ces sites sont surtout répartis dans deux types de contexte géologique, (i) les grands massifs terrestres de péridotite où un contexte tectonique particulier expose les roches, d'origine mantellique, à l'altération par les eaux météoriques et (ii) des zones situées au cœur des continents, les zones intraplaques, et en particulier dans les parties les plus anciennes, les cratons précambriens, situés au centre des continents émergés (*e.g.* Russie, sultanat d'Oman, Philippines, Nouvelle-Calédonie, Mali où près de Bamako, un forage réalisé pour obtenir de

l'eau est tombé sur un aquifère tellement chargé en hydrogène que la tête du puits en laisse échapper un flux continu depuis plusieurs années).

L'important, en termes de ressources, est qu'il s'agit d'une énergie «*renouvelable*», si l'hypothèse de la formation d'hydrogène par réaction chimique se confirme. Tant qu'il y aura de l'eau qui circule, il y aura génération d'hydrogène. Si l'hydrogène naturel s'avérait exploitable, il pourrait constituer une nouvelle source d'énergie durable (la production observée étant un phénomène continu lié à la dynamique de la terre) propre, respectueuse de l'environnement, et bien répartie sur les différents continents. Mais le chemin est encore long avant d'envisager une production industrielle de grande ampleur.

I.4. Production de l'hydrogène

L'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique dans la mesure où, bien qu'il soit l'un des éléments les plus abondants sur Terre, il n'est pas (ou peu) disponible à l'état libre dans la nature. Il est donc nécessaire de produire l'hydrogène, et de ce fait de dépenser de l'énergie pour cela. On parle donc de vecteur énergétique et non pas de source d'énergie. Les grands producteurs mondiaux sont notamment les sociétés Air Liquide, Linde, AirProducts, Praxair et les pétroliers Shell, BP, Chevron.

L'hydrogène peut être produit à partir de nombreuses sources mais selon le mode de production utilisé, il est possible d'obtenir l'hydrogène sans production de gaz à effet de serre, ce qui permet de réaliser une chaîne d'approvisionnement en énergie propre [15, 16].

D'autre part, afin d'être utilisé comme vecteur énergétique, et notamment dans une pile à combustible, l'hydrogène doit être pur. Par exemple, les piles à combustible existantes doivent être alimentées avec de l'hydrogène contenant moins de 100 ppm de monoxyde de carbone ou de soufre. Pour atteindre ce niveau de pureté, il est nécessaire d'ajouter des étapes de purification après les étapes de production de l'hydrogène.

Actuellement, 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures, ceci est dans un premier temps dû à leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène. La matière première prédominante est logiquement le gaz naturel constitué principalement de méthane (CH_4) soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone. D'autres hydrocarbures peuvent aussi être utilisés.

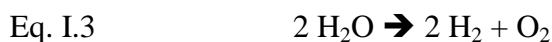
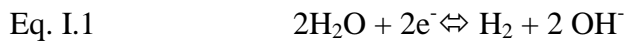
Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenues au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

Parmi les dizaines de méthodes de production, nous allons mentionner les plus connues.

I.4.1. L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse [17] est la technologie la plus ancienne de production de l'hydrogène. Elle consiste à séparer l'eau en dihydrogène et dioxygène lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Le procédé industriellement disponible à l'heure actuelle consiste à réaliser cette électrolyse à l'aide d'électricité. Au regard du coût de la production par électrolyse, seul 4% de l'hydrogène est actuellement produit par électrolyse dans les cas où le pays bénéficie d'une électricité à bon marché comme le Canada ou lorsqu'une haute pureté d'hydrogène est nécessaire. Alors qu'en théorie 3,5 kWh/Nm³ sont suffisants pour l'électrolyse, il faut en réalité environ 5 kWh pour produire 1 Nm³ d'hydrogène.

L'électrolyse de l'eau (Eq. I.3) consiste en deux réactions chimiques ayant lieu séparément sur deux électrodes. A la cathode se produit la réduction de l'eau suivant l'équation Eq. I.1 et à l'anode l'oxydation des ions hydroxydes selon l'équation Eq. I.2 :



Les électrons intervenants dans les réactions sont apportés par le circuit électrique. Le schéma classique d'une cellule d'électrolyse est représenté dans la figure I.8 ci-dessous:

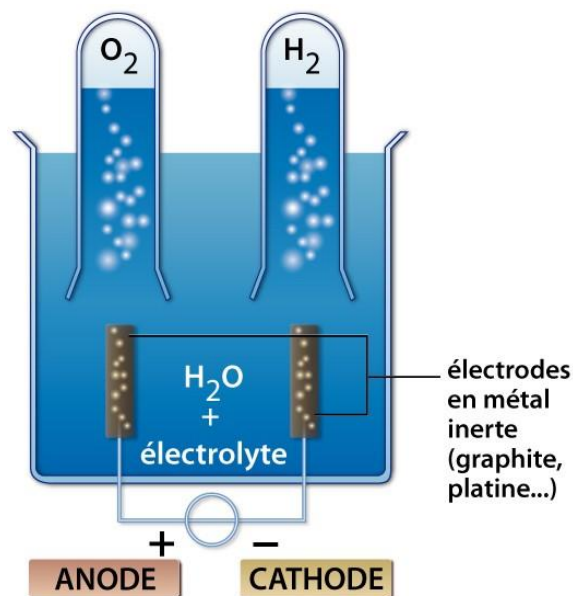


Fig.I.8. Cellule d'électrolyse de l'eau.

Le potentiel théorique pour réaliser cette électrolyse est de 1,481 V à 25°C alors qu'en pratique, il faut des potentiels compris entre 1,7 et 2,1 V. Cela s'explique par les phénomènes

électrochimiques mis en jeu au niveau des électrodes (apparition de surtension) et des pertes électriques (chute ohmique en particulier). Avec de tels potentiels, le rendement global est de l'ordre de 70 à 85%.

Électrolyseur alcalin : Il est utilisé souvent dans les industries où l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH, dont la concentration varie en fonction de la température du procédé (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% en masse à 160°C). Les électrodes sont généralement en nickel. Les modules industriels ont des capacités moyennes de 0,5 à 800 Nm³/h pour des pressions variant de 3 à 30 bars.

Électrolyseur à électrolyte membrane polymère (SPE, Solid Polymer Electrolyte) : Dans ce système, c'est une membrane qui joue le rôle d'électrolyte. C'est donc un système plus compact, qui gagne en simplicité, limite les problèmes de corrosion et offre des performances légèrement supérieures. Les pressions de fonctionnement sont du même ordre que dans le cas de l'électrolyse alcaline. Cependant, cette technologie est la même que celle utilisée dans les piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell); elle se heurte donc à l'heure actuelle aux mêmes problèmes, à savoir le coût de la membrane et l'utilisation de catalyseurs coûteux. Elle bénéficiera des avancées réalisées dans le domaine des PEMFC et pourra donc devenir intéressante en même temps qu'elles.

Cette technologie est déjà mature et est utilisée pour de petites unités comme par exemple la génération d'oxygène à bord des sous-marins. Parmi les développements envisagés, on peut citer l'électrolyse à très haute température (800 à 1000°C) qui permettrait des rendements élevés ou l'électrolyse à haute pression (sans utilisation de compresseur mécanique) dont il existe des prototypes (Mitsubishi et Proton / 200 bars).

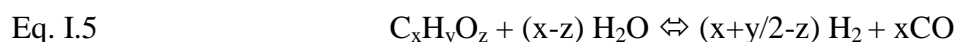
Une autre voie qui s'ouvre à l'électrolyse est la production décentralisée en utilisant de l'électricité issue d'énergies renouvelables (solaire, éolienne, marées, etc.) qui permet une production non polluante.

I.4.2. Le vaporeformage

Le vaporeformage [18], ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (20 à 30 bars). La réaction générale est :

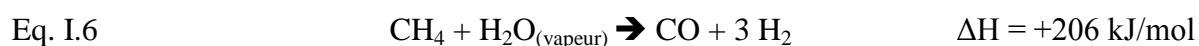


Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel, de gazole ou d'essence. Il peut également l'être à partir du méthane, du naphta ou d'alcools tels que le méthanol ou l'éthanol. Ces différentes charges hydrocarbonées contiennent généralement du soufre qui est un poison pour le catalyseur utilisé. Ainsi, avant l'étape de vaporeformage proprement dite, il est nécessaire de procéder à une désulfuration de la charge pour atteindre des teneurs en soufre inférieures à 0,5 ppm en masse. Une fois la charge désulfurée, la réaction générale de vaporeformage est la suivante :

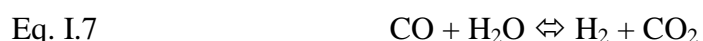


- **Vaporeformage du gaz naturel (SMR, Steam Methane Reforming)**

Le vaporeformage du gaz naturel, composé principalement de méthane, est aujourd'hui la source principale d'hydrogène. La réaction (*cf* Eq.I.6) met en jeu le gaz naturel et la vapeur d'eau à haute température (750 à 850°C) et sous pression jusqu'à 40 bars, avec un catalyseur en général à base de nickel (sous forme d'oxyde) ou de métaux précieux (ruthénium) déposés sur des supports en matériaux réfractaires (alumine).



Ces réactions sont endothermiques et permettent un rendement élevé. On utilise généralement du gaz naturel pour fournir l'énergie nécessaire à la réaction. Le coût des reformeurs est principalement dû au prix du catalyseur et des alliages d'acier résistant aux températures et pressions élevées recouvrant l'intérieur des réacteurs, d'où l'intérêt de reformeurs de capacité importante (jusqu'à 100 000 Nm³/h d'hydrogène) dont le rendement peut atteindre 75 à 85%. La réaction de vaporeformage est suivie d'une réaction dite « Water Gas Shift » qui consiste à convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ selon l'équilibre suivant :



Avec un rapport H₂O/CO de 3, cette réaction est totale à partir de 250°C. Pour des teneurs plus faibles en eau, des réactions secondaires se produisent conduisant à la formation d'hydrocarbures ou de composés oxygénés.

I.4.3. L'oxydation partielle (POX, Partial Oxidation)

L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par oxydation ménagée en présence d'oxygène. Cette réaction exothermique a lieu à haute température (700 à 1400°C) et pression élevée (20 à 90 bars) et ne nécessite pas la présence d'un catalyseur. La réaction d'oxydation (*cf* Eq.I.8) est incomplète (l'oxygène est en défaut) avec formation de sous-produits nécessitant un post-traitement de purification plus complexe

(surtout si l'on utilise l'air). Elle peut être accélérée par l'utilisation de catalyseurs tels que le nickel, le cobalt ou des métaux précieux).



Le mélange de gaz doit être parfaitement homogène afin de limiter la température entre 1300 et 1500°C. Dans une dernière étape, à température très élevée, se produisent des réactions secondaires :

- l'hydrocraquage (formation de méthane CH_4 et de carbone C à partir d'hydrocarbures et d'hydrogène H_2),
- la gazéification à la vapeur du carbone C (formation d'hydrogène H_2 et de monoxyde de carbone CO à partir de carbone C et d'eau),
- le reformage (cf. Eq. I.5)
- la réaction de Water Gas Shift (cf. Eq. I.7)
- la conversion du soufre (formation de sulfure de carbone COS et d'hydrogène H_2 à partir de sulfure d'hydrogène H_2S et de monoxyde de carbone CO).

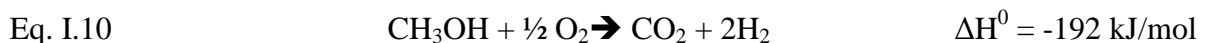
Il existe aujourd'hui deux grands procédés d'oxydation partielle qui diffèrent par la mise en œuvre concrète des réactions : le procédé Shell et le procédé Texaco. Le mode de traitement de la chaleur n'est pas non plus le même : récupération de chaleur par contact pour Shell et refroidissement par trempe pour Texaco.

Pour le méthane, la réaction principale est :



Le rendement est en général plus faible que le vaporeformage: 40% d'hydrogène (avec de l'air) et 15 à 20% de CO ainsi que de l'azote. Ce reformage peut être aussi appliqué au kérosène, aux hydrocarbures lourds (résidus de distillation ou gazole) ou au charbon (Chine, Afrique du Sud), sous forme de fines particules en suspension dans l'eau [18].

Pour le méthanol, le rendement est plus faible que le vaporeformage, mais les réacteurs sont plus compacts et plus performants (temps de réaction).



La réaction s'effectue en présence de catalyseur (palladium) et fournit un mélange contenant jusqu'à 40% d'hydrogène.

L'oxydation partielle est cependant un procédé plus coûteux que le vaporeformage en termes d'investissements.

I.4.4. La production à partir des énergies renouvelables

Dans une optique de protection de l'environnement, les technologies de production d'hydrogène, utilisant les énergies renouvelables (solaire, éolienne, géothermique et hydraulique), sont en cours de développement. Une utilisation classique consiste bien évidemment à produire de l'électricité à partir d'énergie renouvelable et d'utiliser cette électricité pour réaliser l'électrolyse de l'eau selon les techniques décrites précédemment. C'est actuellement la seule utilisation proposée pour coupler l'hydraulique ou l'éolien à la production d'hydrogène [19,20].

- **Géothermie**

L'utilisation de la géothermie est proposée pour préchauffer la vapeur d'eau avant une électrolyse haute température. Des systèmes utilisant des échangeurs de chaleur, pour la récupération de la chaleur produite lors de l'électrolyse, sont étudiés par Sigurvinsson et al. [21].

- **Solaire Thermique**

Le principe du solaire thermique consiste à concentrer le rayonnement en un point pour augmenter sa température. Ainsi le four solaire d'Odeillo (*i.e.* Font-Romeu) peut atteindre des températures de l'ordre de 3000°C. Le fonctionnement du four est schématisé dans la figure I.9. Dans ce four, une première série de miroirs orientables et situés sur une pente (*i.e.* à flanc de montagne), captent les rayons solaires et les envoient vers une deuxième série de miroirs concentrateurs formant une parabole. Les rayons convergent ensuite vers le sommet de la tour centrale, sur une cible, une surface circulaire de 40 cm de diamètre seulement.

La chaleur produite par le soleil peut alors être directement utilisée pour produire de l'hydrogène à partir de méthane [22,23] ou d'eau [24]. Dans le cas de l'eau, il est nécessaire de s'appuyer sur un cycle thermochimique type Zn/ZnO et on obtient de l'hydrogène mais également de l'oxygène. Il est donc nécessaire de rajouter une étape de séparation des gaz. Dans le cas du méthane, il est possible de travailler sans catalyseur, par pyrolyse, et dans ce cas les produits de réactions sont de l'hydrogène et du noir de carbone. Il n'y a donc pas d'étape de séparation.

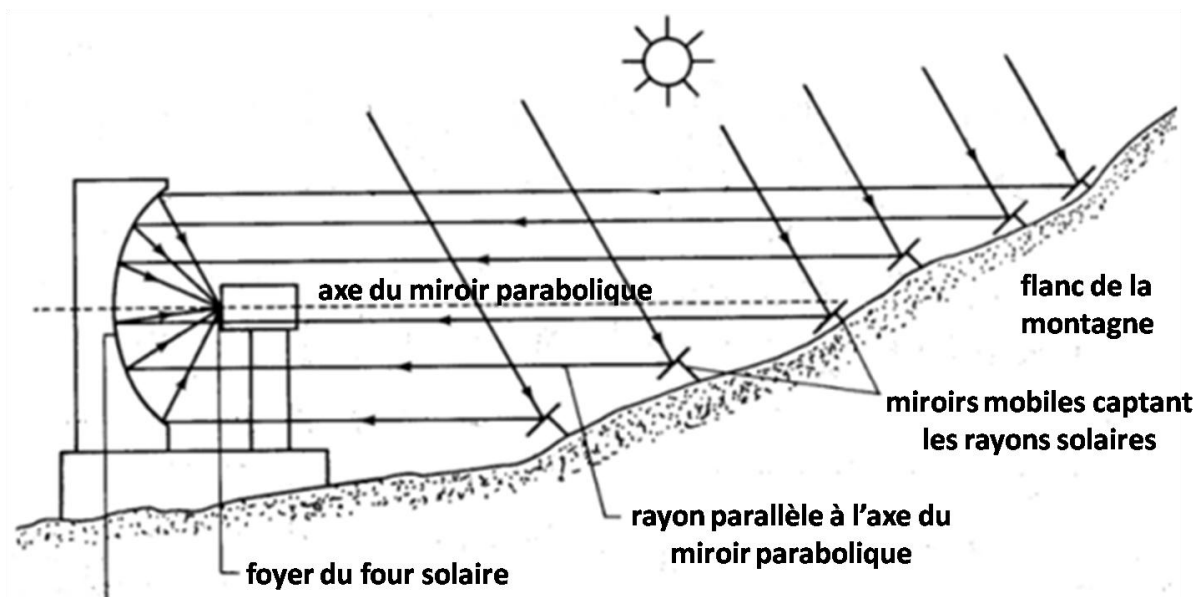


Fig.I.9. Schéma du fonctionnement d'un four solaire.

• Photoélectrolyse

La photo-électrolyse consiste en l'électrolyse de l'eau à partir de l'énergie solaire sans passer par l'étape intermédiaire de production d'électricité. En présence d'un catalyseur, la dissociation de l'eau se fait spontanément grâce à l'énergie solaire.

C'est le cas notamment avec des photocatalyseurs bien connus comme le dioxyde de titane TiO_2 [25, 26]. Les recherches menées actuellement portent sur l'optimisation de ces photocatalyseurs par ajout d'un co-catalyseur. En effet, le rendement de la réaction est conditionné par l'absorption de la lumière, or seule une partie du spectre est absorbée par le dioxyde de titane.

La figure I.10 représente un schéma du principe de la photo-électrolyse.

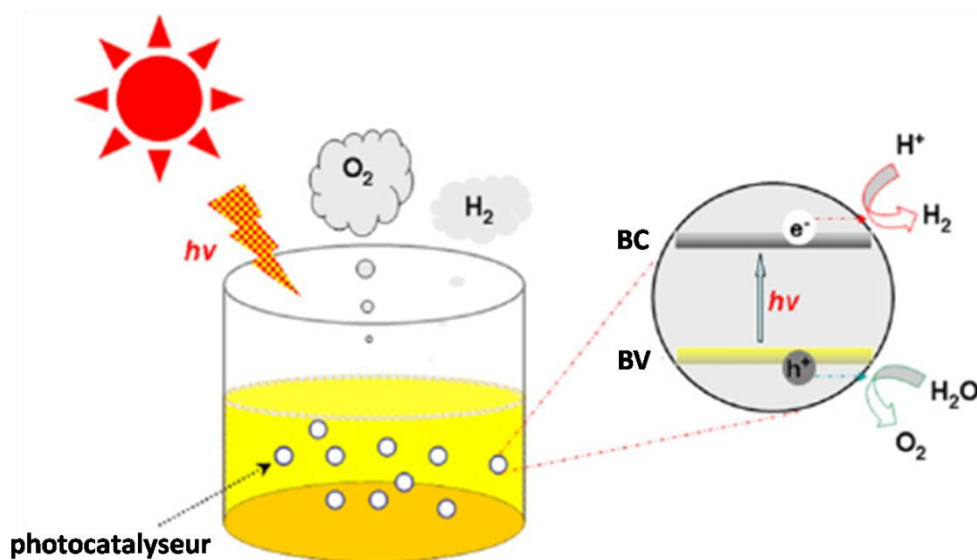


Fig.I.10. Schéma du principe de la photo-électrolyse.

D'autres semi-conducteurs sont étudiés en plus du dioxyde de titane ainsi que les co-catalyseurs associés : carbure de tungstène WC et sulfure de cadmium CdS [27]. Une partie de ces recherches, notamment celle sur le rendement d'absorption de la lumière, est commune avec le développement des cellules photovoltaïques.

I.4.5. La production à partir de la biomasse

La production d'hydrogène à partir de la biomasse est effectuée selon deux procédés déjà développés ci-dessus : la production biologique ou le vaporeformage. La spécificité de la production d'hydrogène à partir de la biomasse réside dans la phase de préparation avant le vaporeformage, appelée aussi gazéification.

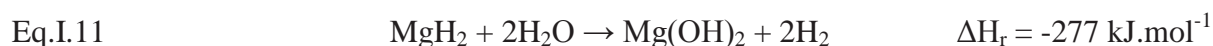
Au cours de la gazéification, il y a production de gaz (CO , CO_2 , CH_4 , NO_x , SO_2) mais aussi de condensables (eau, acide acétique, acide formique, acétone, méthanol, acétate de méthyle, phénol, créosote), de goudrons, de carbone et de sels minéraux [28]. Ces composés sont nocifs pour le procédé de vaporeformage permettant de convertir la phase gazeuse en gaz de synthèse (bouchage des canalisations, corrosion par les acides, empoisonnement des catalyseurs, etc).

Les recherches portent principalement sur l'amélioration de la rentabilité et de la durabilité des installations. Devi et al. [29] ont dressé un état des lieux de la recherche dans ce domaine. Les principaux paramètres à prendre en compte sont la température du procédé, la pression, le gaz choisi pour la gazéification (air, vapeur, oxygène). Chacun de ces paramètres influe sur la composition du gaz de synthèse obtenu, sur la quantité de goudrons et la quantité de suie. Selon la nature de la biomasse, un compromis doit être trouvé pour assurer un procédé efficace.

La première étape de la gazéification est une étape de pyrolyse de la biomasse. Cette étape fait l'objet de recherches spécifiques avec par exemple le développement de la pyrolyse rapide [30, 31] ou de la torréfaction [32]. Une autre voie de recherche est bien sûr l'optimisation de la conception du procédé. D'autres recherches portent sur l'exploitation des résidus de traitement de la biomasse notamment la glycérine résultant de la production de biocarburants. Les procédés étudiés restent cependant les procédés classiques de reformage à la vapeur mais les catalyseurs développés sont spécifiques à la glycérine [33,34].

I.4.6. La production par hydrolyse du magnésium et de son hydrure

L'hydrogène pur peut être obtenu en faisant réagir MgH_2 avec l'eau selon la réaction:



Le rendement massique en hydrogène de cette réaction d'hydrolyse est de 6,4% lorsque la quantité d'eau est prise en compte dans le calcul alors qu'il augmente à 15,2% si cette quantité ne l'est pas (*i.e.* si l'eau produite dans la pile à combustible est récupérée et utilisée dans la réaction d'hydrolyse ci-dessus). En outre, cette réaction présente l'avantage de produire Mg(OH)_2 , qui n'est pas nocif.

Il est également possible de produire de l'hydrogène en utilisant du magnésium Mg suivant la réaction:



Dans ce cas, le rendement massique en hydrogène est de 3,3% (y compris l'eau) et 8,2% (sans l'eau) [35]. Cependant, la réaction d'hydrolyse avec Mg ou MgH_2 est rapidement interrompue en raison de la formation d'une couche de passivation d'hydroxyde de magnésium à la surface du matériau réactif. Pour surmonter ce problème, plusieurs méthodes ont été proposées [36-41]. Par exemple, l'utilisation de l'eau chaude est une solution pratique pour augmenter le taux d'hydrolyse de MgH_2 . En plus, l'ajout des additifs, comme des agents tampons et des échangeurs d'ions, est utilisé pour l'hydrolyse de l'hydrure en raison de la non formation (ou moindre formation) de la couche de Mg(OH)_2 .

Le broyage mécanique et l'ajout de dopants sont efficaces dans l'exfoliation de la couche d'hydroxyde. Ceci aide à la création de nombreux défauts en surface. Des travaux récents ont montré que l'hydrolyse de MgH_2 peut être améliorée en utilisant des nanocomposites $\text{MgH}_2\text{-X}$ ($\text{X} = \text{Ca}, \text{Li}, \text{LiAlH}_4, \text{CaH}_2$) préparés par broyage mécanique [36, 37]. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec $\text{MgH}_2 + 20\% \text{ CaH}_2$ préparé par broyage mécanique pendant 10 h; ce mélange conduit à un rendement proche de 80% après 30 min d'hydrolyse avec un excès d'eau. Il a été montré que CaH_2 permet de casser la couche de Mg(OH)_2 formée en surface des particules de MgH_2 , en favorisant la réaction entre l'hydrure et l'eau. La nanostructuration obtenue après broyage aboutit à un rendement élevé et à une cinétique rapide durant la réaction d'hydrolyse. Le matériau semble très prometteur, mais la présence de CaH_2 très réactif et l'utilisation du broyage mécanique sont défavorables pour produire économiquement et sans risque ces matériaux.

Grosjean et al [38] ont montré que le broyage de magnésium n'affecte pas la cinétique d'hydrolyse dans l'eau pure car la surface spécifique reste presque invariable lors du traitement, contrairement à ce qui se produit pour l'hydrure. Par contre la présence des ions Cl^- augmente d'une manière significative la vitesse de la réaction d'hydrolyse. Ils ont ainsi montré que la réaction d'hydrolyse de $\text{Mg}/10\% \text{ at. Ni}$ est complète en présence de l'ion

chlorure. Cet effet n'est rencontré ni avec l'eau pure ni avec MgH_2 . Pour ce dernier, ceci est peut être lié à la mauvaise conductivité de l'hydruure avec une largeur de la bande interdite de 5 eV [41].

L'augmentation du rendement de conversion de Mg avec l'addition de KCl est associé à la déstabilisation de la couche de passivation de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par des ions chlorures [42, 43]. Les ions Cl^- se substituent aux ions OH^- pour former MgCl_2 . Ce sel est plus soluble que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ce qui conduit à une destruction localisée de la couche de passivation. Song et al. [44, 45] ont suggéré que la présence de Cl^- pourrait également accélérer la vitesse de la réaction électrochimique du magnésium en ions monovalents.

Seong-Hyeon Hong et al. [46] ont étudié la réaction de la poudre de MgH_2 avec de l'eau et ceci sans l'addition d'acide. Ils ont trouvé que la réaction de MgH_2 non broyé avec l'eau génère plus d'hydrogène que celle d'Al, TiH_2 , et Mg broyé ou non broyé. Si MgH_2 est broyé pendant 2 h, il peut générer plus d' H_2 . La création de nombreux défauts en surface et la diminution de la taille des particules de MgH_2 lors du broyage en présence de MgO sont considérées comme responsables de l'augmentation de la réactivité des particules de MgH_2 avec l'eau.

L'utilisation des ultrasons, qui a toujours été largement appliquée pour activer les processus physiques, accélérer une réaction chimique, émulsifier, dégazer [47-51] peut avoir un rôle positif dans la réaction d'hydrolyse, en minimisant la couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Shun Hiroi et al [52] ont trouvé qu'une fréquence d'ultrasons de 28 kHz donne les meilleurs résultats de cinétique d'hydrolyse avec des nanofibres de MgH_2 (surface BET: $14,1 \text{ m}^2/\text{g}$).

L'ajout d'acide peut être efficace pour former des ions Mg^{2+} solubles et accélérer la réaction de dissociation de l'hydruure. Hiraki et al. [53] ont fait une analyse de l'équilibre chimique réalisée sur la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pendant l'hydrolyse de MgH_2 avec divers acides faibles, et les effets des concentrations de ces acides sur la production d'hydrogène ont été évalués expérimentalement. En effet, ils ont reporté les meilleurs résultats cinétiques avec l'acide citrique et l'acide éthylènediamine-tétraacétique par rapport à d'autres acides faibles ou à l'eau seul. En plus ils ont estimé la quantité exacte de l'acide citrique nécessaire pour une réaction d'hydrolyse complète de MgH_2 .

Il y a quelques brevets proposant une stratégie similaire pour produire l'hydrogène [54-57] sans insister sur le mécanisme et l'influence de la microstructure des matériaux broyés sur la réactivité de l'hydrolyse.

Il est à noter que le prix de l'hydrure chimique et le coût de son recyclage doivent être très faibles, vu l'irréversibilité de la réaction d'hydrolyse.

I.5. Stockage de l'hydrogène

Le développement d'une technologie efficace de stockage d'hydrogène est l'autre défi à relever pour accéder à « l'économie hydrogène ». La plupart des recherches sur ce sujet s'intéresse au stockage sécuritaire de l'hydrogène dans des systèmes denses, légers et de grande capacité. Il est déjà communément stocké dans des bouteilles hyperbares et transporté dans des réseaux de pipelines pour les applications dans l'industrie chimique, sidérurgique et pétrochimique. Toutefois, son déploiement dans le cadre d'une économie hydrogène respectueuse de l'environnement modifie significativement le cahier des charges de ces deux étapes. Le coût du transport et de la distribution de l'hydrogène reste trop élevé tandis que la capacité volumique des réservoirs d'hydrogène constitue un verrou technologique majeur pour son utilisation comme carburant automobile.

L'hydrogène contient plus d'énergie d'un point de vue massique, mais moins d'un point de vue volumique ($89 \text{ g d'H}_2/\text{m}^3$ à 273 K). Il peut être stocké selon trois modes (figure I.11) qui diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects. (*i.e.* Dans le cas du stockage sous forme de gaz seul la masse de H_2 est considéré tandis que dans le cas du stockage solide, la masse de tout le matériau est pris en compte).

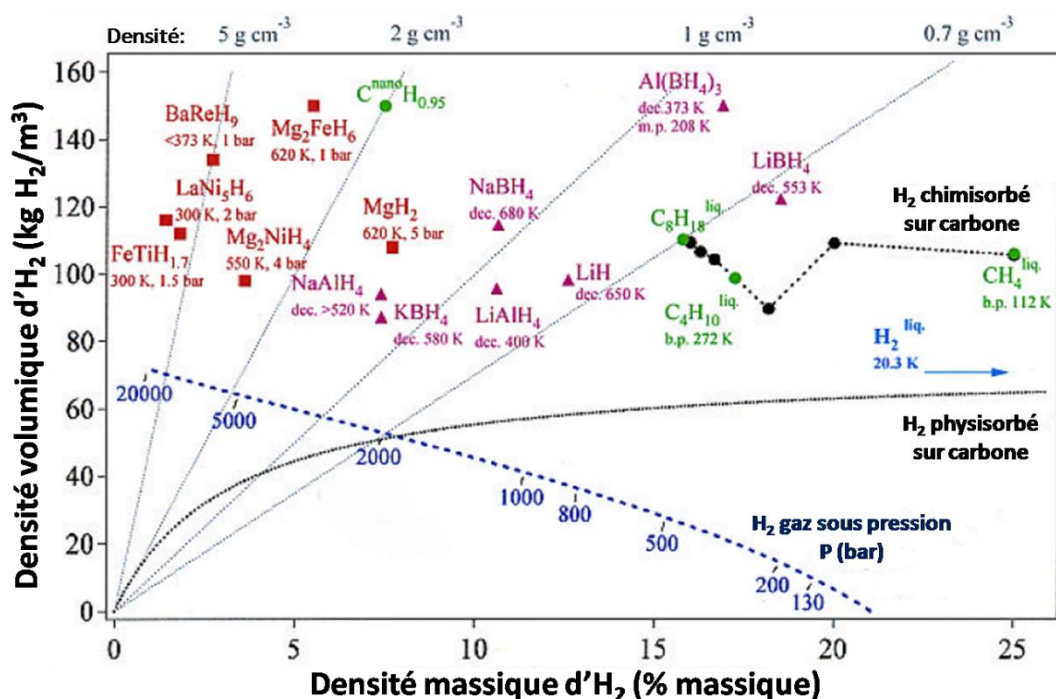


Fig.I.11. Densités massique et volumique de différents modes de stockage d' H_2 [58].

Ces différents modes de stockage sont :

1. *Sous forme de Gaz sous Pression (de 200 à 700 bars)*
2. *Sous forme Liquide ($T \leq 20,4 \text{ K}$)*
3. *Sous forme Solide*

I.5.1. Le stockage gazeux sous pression

Le stockage sous pression [59,60] est le plus couramment utilisé actuellement. L'hydrogène est stocké sous des pressions variant de 200 à 700 bars dans des bouteilles et des réservoirs en acier ou en matériaux composites légers. Une autre méthode de stockage de l'hydrogène gazeux à des pressions élevées consiste à utiliser des microsphères de verre. Toutefois la compression de l'hydrogène est consommatrice d'énergie ($\approx 10\%$ de l'énergie de combustion de l'hydrogène).

A une température de 293 K, la densité de l'hydrogène gazeux est de : $0,0827 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 1 bar, $14,49 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 200 bars, $23,66 \text{ kg/m}^3$ sous une pression de 350 bars et 42 kg/m^3 sous une pression de 700 bars. Ainsi, 1 kg d'hydrogène (permettant une autonomie de 100 km avec une automobile) occupera un volume de 12091 L sous une pression d'un bar, de 69 L sous 200 bars, 42 L sous 350 bars et 25 L sous 700 bars. Pour comparaison, les 6 kg d'essence nécessaire pour effectuer 100 km occupent un volume de 8 L seulement. L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide.

En revanche, cette technique présente des inconvénients tels que :

- *la faible densité volumétrique;*
- *la nécessité de concevoir des réservoirs résistants à la corrosion, aux sollicitations mécaniques, aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées. Enfin la technologie de tous les auxiliaires (les vannes, les capteurs, les détendeurs,...) doit être adaptée à ces hautes pressions.*

Les microsphères en verre [61]

Le processus comporte trois étapes : chargement, remplissage et déchargement.

Tout d'abord, les billes de verre creuses sont remplies d'hydrogène par infiltration à haute pression (350 à 700 bars) et à température élevée (environ 300°C). Ensuite, ces microsphères (figure I.12) sont refroidies à la température ambiante et transférées dans le réservoir du véhicule qui est à basse pression. Enfin, les microsphères sont chauffées à env. $200\text{-}300^\circ\text{C}$ pour une libération contrôlée de H_2 .

Les principaux problèmes des microsphères en verre sont : leurs densités volumétriques intrinsèques faibles et la haute pression nécessaire pour leur remplissage.

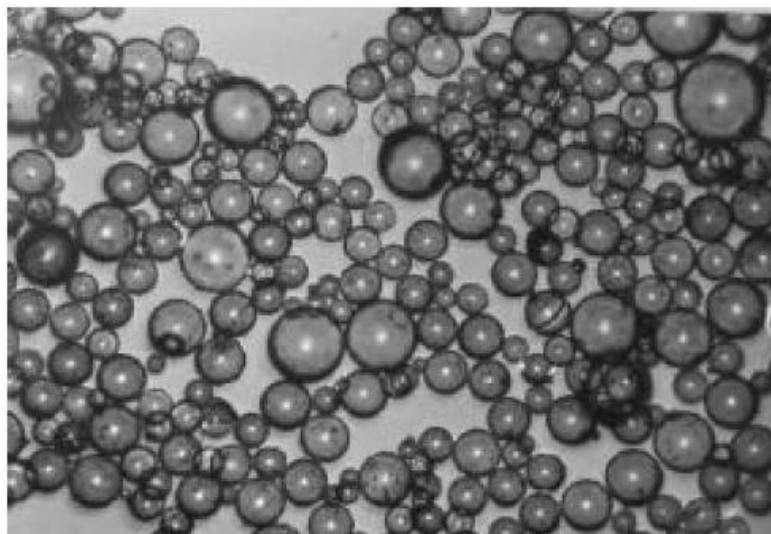


Fig.I.12. Photo de microbilles de verre pour le stockage gazeux d'H₂ [62].

I.5.2. Le stockage sous forme liquide

I.5.2.1. Stockage cryogénique

L'hydrogène se liquéfie sous 1 atm à -253°C [63-65]. Cet hydrogène cryogénique, appelé simplement hydrogène liquide (LH2), a une densité de 71,1 kg/m³ à son point d'ébullition (-253°C), ainsi 1 kg d'hydrogène occupera un volume de 14 L. Cela signifie que l'hydrogène liquide a une densité d'énergie plus élevée que le gaz sous pression. Cependant, il est important de signaler que 20-30% de l'énergie de combustion est nécessaire pour la liquéfaction. Un autre inconvénient majeur est la perte par ébullition (phénomène de « boil-off » durant les périodes de non utilisation). Il ne faut pas oublier que le stockage liquide n'est pas plus sécuritaire que le stockage gazeux.

Le principal avantage du LH2 est sa densité de stockage élevée qui peut être atteinte à des pressions relativement basses. Le réservoir est moins encombrant que celui sous pression. Des systèmes de stockage liquide de l'hydrogène ont été installés dans des véhicules (notamment par BMW) et des stations-services spécialisées ont déjà vu le jour (figure I.13); il pourrait aussi être co-utilisé comme carburant d'aviation en offrant l'avantage du poids léger.

Un réservoir cryogénique est représenté en figure I.14.



Fig.I.13. Station d'H₂ fixe pour les voitures.

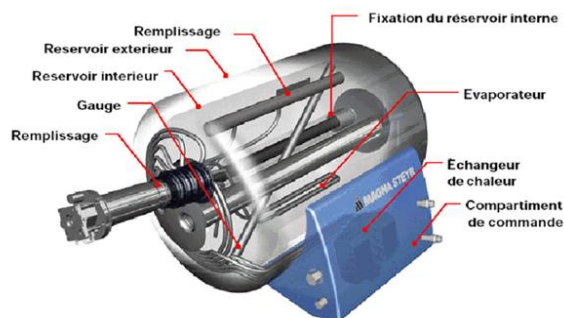
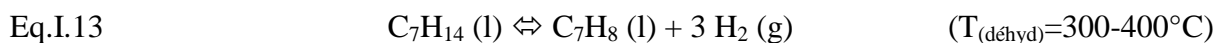


Fig.I.14. Réservoir cryogénique d'H₂.

I.5.2.2. Liquides organiques rechargeables

Certains liquides organiques peuvent également être utilisés pour stocker indirectement l'hydrogène sous forme liquide [61]. Tout d'abord, un liquide organique est déshydrogéné (procédé catalytique) pour produire in situ de l'hydrogène gazeux. L'étape suivante consiste à transporter le produit déshydrogéné vers un centre de traitement, tout en remplissant simultanément le réservoir initial. Enfin, l'autre produit obtenu (appauvri en H₂) nécessite d'être réhydrogéné et ramené au composé de départ.

Un exemple de ce processus est la déshydrogénation/hydrogénation du méthylcyclohexane (C₇H₁₄) et du toluène (C₇H₈):



La réaction complète donne des densités d'énergie gravimétrique et volumétrique en H₂ de 6,1% en masse et 43 kg H₂/m³, respectivement. Il convient également de noter que les liquides organiques impliqués dans cette réaction doivent être manipulés avec grand soin (le méthylcyclohexane est un liquide incolore qui réagit violemment avec des oxydants forts, provoquant des risques d'incendie et d'explosion).

I.5.3. Stockage sous forme solide

En principe, le stockage sous forme solide de l'hydrogène a de nombreux avantages par rapport aux stockages liquide et gazeux surtout au niveau sécurité et capacité de stockage comme l'illustre la figure I.15.



Fig.I.15. Volume de 4 Kg d' H_2 compacté par différentes voies, taille relative à la taille réelle de la voiture (Toyota press information, 33rd Motors Show, 1990).

C'est un moyen sécuritaire et efficace pour stocker l'énergie, à la fois pour des applications stationnaires et mobiles. Les quatre principaux groupes de matériaux appropriés sont i) ceux ayant des surfaces spécifiques élevées, ii) les hydrures chimiques réagissant avec l'eau, iii) les hydrures thermiques et iv) les hydrures rechargeables. Le tableau I.2 résume les matériaux potentiels au sein de chacun de ces groupes.

Matériaux à grande surface spécifique <ul style="list-style-type: none"> • Charbon actif, Graphite • Nanotubes de carbone • MOFs, Zéolithes • Chlratates 	Hydrures Chimiques <ul style="list-style-type: none"> • NaH encapsulé • LiH & MgH_2 • CaH_2, $LiAlH_4$
Hydrures Rechargeables <ul style="list-style-type: none"> • Alliages & Intermétalliques • Nanocristallins • Complexes 	Hydrures Thermiques <ul style="list-style-type: none"> • Ammonia borane • Hydrure d'aluminium

Tab.I.2. Un aperçu des différentes formes de stockage solide de l'hydrogène.

I.5.3.1. Stockage dans des matériaux poreux et/ou nano poreux

- **Matériaux carbonés**

Plusieurs groupes de recherche ont signalé que les matériaux carbonés poreux, comme le charbon actif (figure I.16) et les nanotubes de carbone (figure I.17), présentent une grande capacité de stockage liée à la quantité et à la taille des pores. Ces composés sont de bons candidats pour le stockage réversible de l'hydrogène par physisorption. La quantité et la taille des pores peuvent être contrôlées par différentes méthodes (ajout d'additifs, agitation thermique et optimisation de la vitesse de chauffage). Toutefois, ces composés carbonés possèdent quelques inconvénients notables : le stockage dans le charbon actif peut atteindre 2,2 à 2,8 % en masse mais seulement à basse température et sous forte pression (12 à 15

bars) ; les nanotubes de carbone présentent une instabilité d'adsorption d'hydrogène à la pression atmosphérique (327°C à 0,67 bar) [66-67].

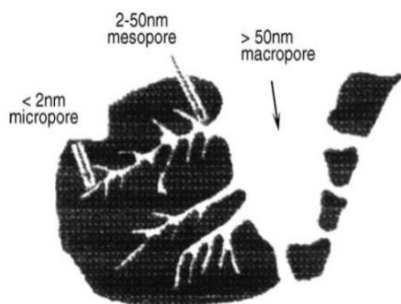


Fig.I.16. La structure des pores du charbon actif de forme granulée.



Fig.I.17. Une simulation de l'interaction entre des nanotubes de carbone et de l'hydrogène.

- **Autres matériaux à grande surface spécifique [61]**

Parmi les autres matériaux à grande surface spécifique, il est possible de mentionner les zéolithes, les réseaux organométalliques (Metal Oxide Frameworks MOF) et les clathrates. Les définitions et les principales caractéristiques de ces matériaux sont les suivantes:

Les zéolithes: Ce sont des complexes aluminosilicates avec des tailles de pores contrôlées. Elles sont très utilisées comme "tamis moléculaires" mais pourraient présenter des propriétés de physisorption intéressantes pour l'hydrogène.

Les polymères nanoporeux : Alivisatos et al. [68] ont utilisé des polymères aromatiques avec des liaisons pendantes pour favoriser l'adsorption de H₂. Z. Chu et al. [69] ont réussi à obtenir trois types de polymères nanoporeux dérivés de SiC_x (x = 5-7) dont les surfaces spécifiques (SSA) sont supérieures à 580 m²/g.

Les molécules organiques, ou Clathrates hydratés [61], sont des cages d'H₂O (glace), contenant souvent des molécules comme le CH₄ et le CO₂. La taille et la structure de la cage peuvent être contrôlées par des molécules organiques (e.g. THF). Mao et al. [70] ont montré que les clathrates peuvent encapsuler, dans leurs cavités, jusqu'à 5% d'hydrogène en poids, ouvrant la possibilité d'un stockage massif et peu coûteux de l'hydrogène. La structure du clathrate dispose de deux types de cavités par maille.

Néanmoins, la très haute pression (e.g. 220MPa) nécessaire à la synthèse de ces clathrates limite sévèrement leur application pratique dans le domaine du stockage.

Les structures organométalliques, ou Metal-Organic Frameworks MOF, sont généralement des structures de ZnO pontés avec du benzène. Ces matériaux ont une surface spécifique

extrêmement élevée. Ils sont très polyvalents et permettent de nombreuses modifications structurelles.

Rowsell et al. [71] ont réalisé les premiers matériaux en associant des molécules organiques et des atomes métalliques se présentant sous forme de poudre cristalline et suffisamment poreuse pour stocker des gaz. Ils ont réussi à fonctionnaliser le MOF par des ligands organiques ce qui augmente significativement la capacité de stockage à -196 °C et sous 1 bar. Sumida et al. [72] ont préparé des MOF à base de Fe^{2+} de type sodalite contenant des sites ouverts de fer avec une capacité de stockage de 2,3% en poids dans les mêmes conditions.

I.5.3.2. Stockage sous forme d'hydrures métalliques

Certains métaux ou alliages ont la propriété de réagir avec l'hydrogène et le produit obtenu est appelé *hydrure*. Certains hydrures métalliques se forment à température modérée et sous pression relativement faible, ce qui leur donne un avantage de sécurité important par rapport aux méthodes de stockage liquide et sous pression. En plus, les hydrures métalliques ont une capacité de stockage plus élevée ($6,5 \cdot 10^{22}$ atomes H/cm^3 pour MgH_2) par rapport à la forme liquide ($4,2 \cdot 10^{22}$ atomes H/cm^3) et la forme de gaz ($0,99 \cdot 10^{22}$ atomes H/cm^3).

Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques est un processus complexe. La dissociation de la molécule d'hydrogène se fait sur la surface métallique pour permettre la diffusion facile de l'atome d'hydrogène à l'intérieur de la matrice métallique. Cette capacité de dissociation de l'hydrogène dépend de la structure de surface, de la morphologie et de la pureté des métaux [67].

Presque 50 éléments métalliques du tableau périodique peuvent adsorber l'hydrogène en grande quantité [67]. La figure I.18 représente « l'arbre généalogique » des hydrures métalliques.

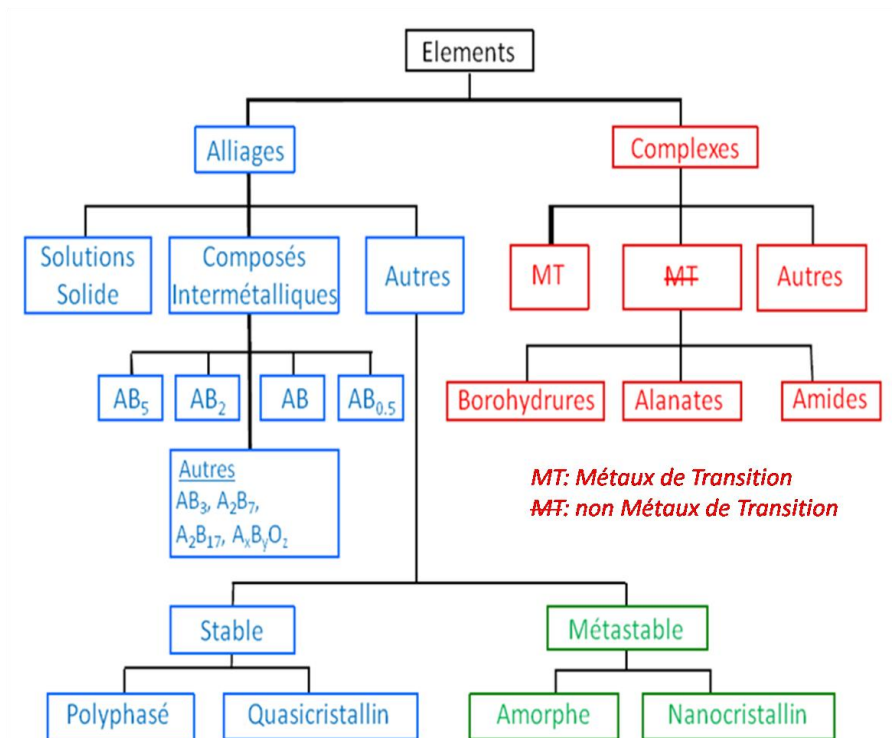


Fig.I.18. « L'arbre généalogique » des hydrures métalliques [73].

Un bon candidat pour le stockage doit avoir les propriétés suivantes [74-76] :

- Une grande capacité de stockage d'hydrogène par unité de volume et par unité de masse, qui déterminera la quantité d'énergie disponible.
- Une faible température de dissociation.
- Une pression de dissociation modérée.
- Une température de formation de l'hydrure suffisamment basse afin de minimiser l'énergie nécessaire pour la libération de l'hydrogène.
- Une dissipation de chaleur lors de la formation exothermique de l'hydrure.
- Une bonne réversibilité.
- Une perte d'énergie limitée au cours de charge et de décharge de l'hydrogène.
- Une cinétique de réaction rapide.
- Une grande stabilité vis-à-vis de l'O₂ et de l'humidité.
- Des matières premières recyclables.
- Un faible coût des matières premières et des processus de recyclage.
- Une sécurité élevée.

La figure I.19 représente le fonctionnement d'un hydrure métallique rechargeable.

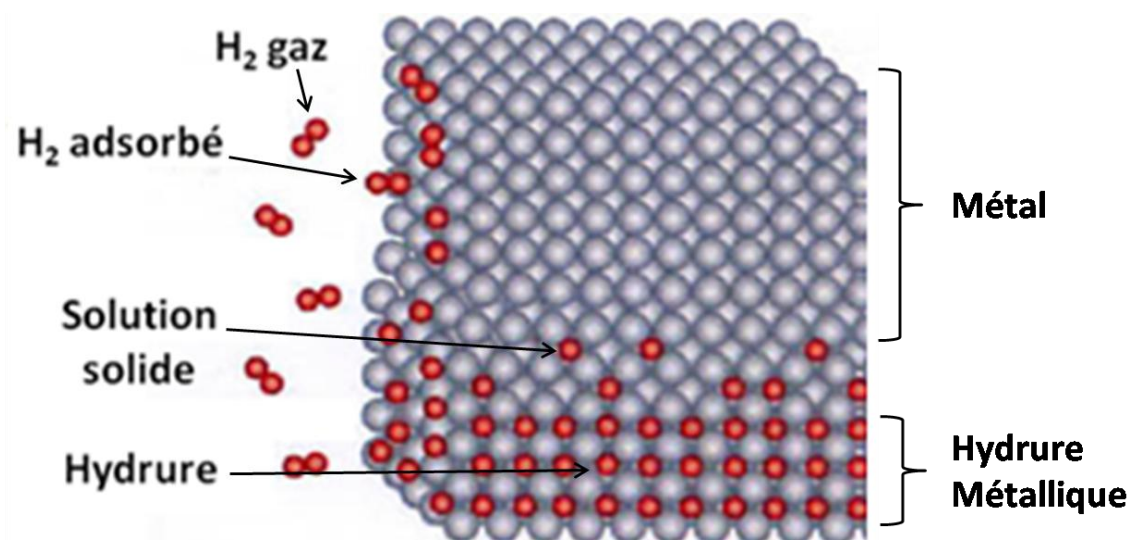


Fig.I.19. Schéma de fonctionnement d'un hydrure métallique rechargeable [58].

Afin de répondre à un maximum des critères précédents, il est généralement plus simple de combiner plusieurs éléments (*i.e.* formation d'un intermétallique).

- **Les hydrures des composés intermétalliques**

Ces composés intermétalliques [77] sont généralement constitués d'un élément A formant un hydrure stable et d'un élément B formant un hydrure instable.

Les principales familles de composés intermétalliques sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Famille	Composé type	Cap. Mas. max (%)	% massique réversible	T(°C) P=1bar	Cinétique	ΔH (kJ/mol)
AB	FeTi	1,8	1,5	25	Rapide	-28,1
AB₅	LaNi ₅	1,49	1,28	12	Très rapide	-30,8
AB₂	MgZn ₂	1,9	1,3	-28	Très rapide	-27,4
BCC	(V _{0,9} Ti _{0,1}) _{0,95} Fe _{0,05}	3,7	1,8	36	Rapide	-43,2
A₂B	Mg ₂ Ni	3,6	3,3	255	Moyenne	-64,5

Tab.I.3. Quelques propriétés des principales familles de composés intermétalliques.

- **Cas particulier des hydrures des complexes métalliques**

Ces hydrures contiennent des liaisons ioniques entre les cations alcalins ou alcalino-terreux d'une part et les anions $[AlH_2]^-$, $[NH_2]^-$ et $[BH_4]^-$ (alanates, amides et borohydrures respectivement) d'autre part. Ainsi, le lithium est un élément léger et peut stocker l'hydrogène sous forme solide ($LiBH_4$). L'utilisation de ces hydrures complexes est un grand défi en raison des limitations cinétique et thermodynamique. L'hydrogène est lié aux anions par des liaisons iono-covalentes ce qui rend difficile la libération de l'hydrogène. $[AlH_2]^-$, $[NH_2]^-$ et

$[\text{BH}_4]^-$ sont développés en raison de leurs faibles poids et de leurs grandes capacités en nombre d'hydrogène par atome de métal [73].

L'alanate de sodium peut former un hydrure complexe d'aluminium et de sodium (NaAlH_4). Il est un bon candidat pour le stockage grâce à sa capacité théorique élevée (5,6 % massique), son faible coût et sa disponibilité en masse. Mais la faible cinétique et l'irréversibilité de l'hydrogénation limitent son utilisation [78].

Le borohydrure de lithium LiBH_4 est un bon candidat pour le stockage (18% en masse). Mais, il est synthétisé sous conditions sévères (650°C sous 150 bars d' H_2) et sa température de désorption est élevée (470°C) [79-81].

I.6. Les hydrures métalliques à base de Magnésium

I.6.1. Généralités

Le magnésium a un grand intérêt pour le stockage de l'hydrogène [82, 83] en raison de :

- *Sa grande capacité massique de stockage (7,67%) avec la plus grande densité énergétique (9 MJ / kg Mg) parmi tous les hydrures.*
- *Sa capacité volumique (108 kg/m³) qui est supérieure à celle de l'hydrogène liquide (71 kg/m³).*
- *Sa bonne réversibilité.*
- *Son abondance : C'est le 7ème élément le plus abondant sur terre notamment sous forme de carbonates ou de chlorures (MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, KMgCl_3 , ...).*
- *Son coût très faible (2,1€/Kg [84]).*

Par ailleurs, les hydrures à base de Mg possèdent de très bonnes propriétés fonctionnelles, telles que la résistance à la chaleur, l'absorption des vibrations, la réversibilité et la recyclabilité. Ceci permet d'envisager son utilisation à grande échelle.

Les principaux inconvénients de cet hydrure sont :

- *La haute température de désorption de l'hydrogène, à cause de la grande stabilité thermodynamique de MgH_2 (liaison forte entre Mg et H → température de décharge de 300°C sous 1 bar d' H_2 [85]), limite fortement son utilisation pour des applications embarquées [86]. La figure I.20 montre le domaine d'existence de Mg et de son hydrure.*

- Les faibles vitesses des réactions d'absorption et de désorption en raison de (i) la faible activité de dissociation des molécules d' H_2 à la surface de Mg et (ii) la lente diffusion des atomes d'hydrogène à travers la matrice métallique.

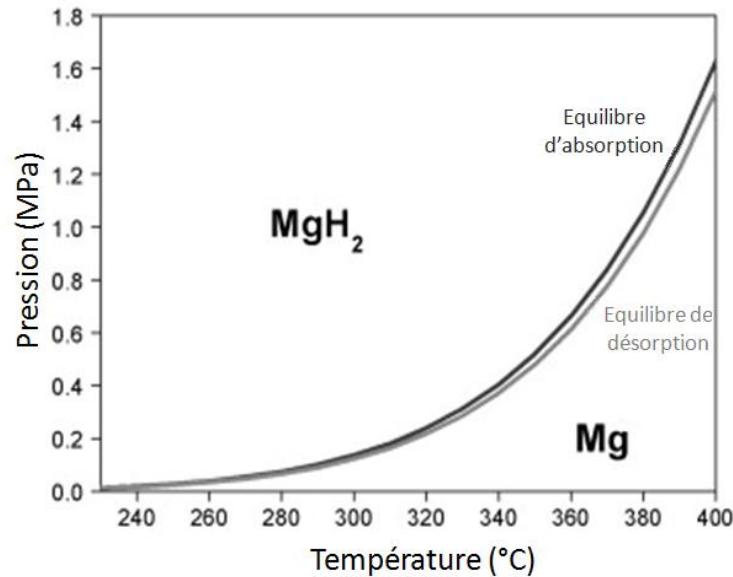


Fig.I.20. Domaines d'existence de Mg et MgH₂.

La stabilité thermodynamique de l'hydruure métallique est caractérisée par des courbes Pression-Composition-Température (PCT). Ces courbes réalisées à une température fixe permettent de suivre l'évolution de la réaction d'hydruration en fonction de la pression d'hydrogène.

Les courbes PCT de Mg-H réalisées à 300°C sont présentées en figure I.21. L'analyse de cette courbe met en évidence trois domaines qui s'expliquent grâce à la règle des phases (équation I.14) [87].

$$Eq.I.14 \quad V = n - r + f - \Phi$$

Avec V (variance) = le nombre de variables thermodynamiques que l'on peut arbitrairement choisir sans remettre en cause l'état du système.

n = nombre d'espèces chimiques en présence.

r = nombre de relations indépendantes entre les espèces.

f = nombre de facteurs influençant l'équilibre (ici la pression et la température).

Φ = nombre de phases.

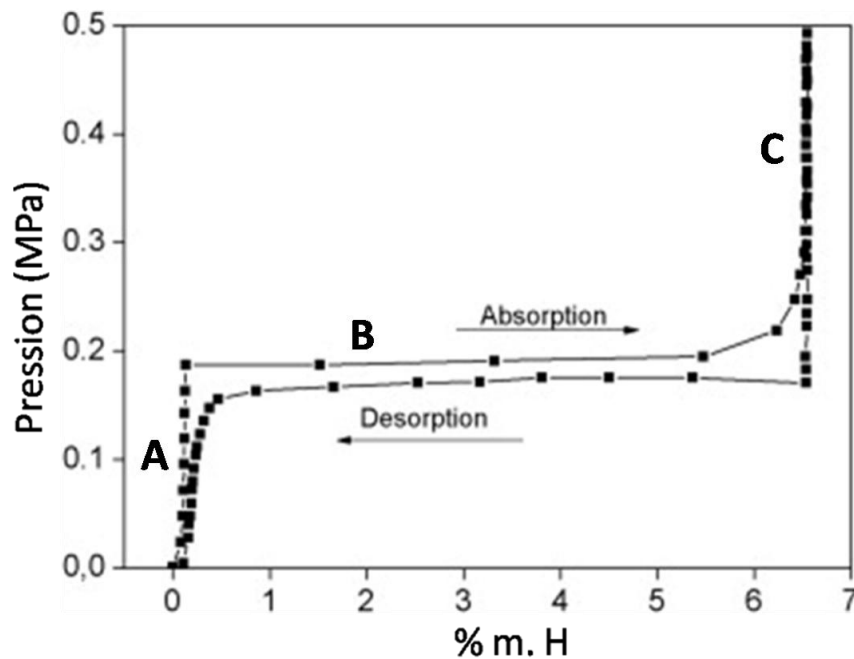


Fig.I.21. Le diagramme isotherme pression-composition (PCT) pour Mg-H à 300°C.

- Dans le domaine A (branche montante), le métal crée une solution solide α avec l'hydrogène. Deux espèces chimiques sont présentes (hydrogène et magnésium) ainsi que deux phases (un gaz et un solide). On a donc $V = 2$. Si la température est constante, $V = 1$ et la composition varie donc avec la pression. Dans le cas du magnésium, cette partie est très restreinte car la solubilité de l'hydrogène dans le magnésium est très faible.
- Dans le domaine B (plateau), la pression d'hydrogène ne varie pas avec la concentration en H_2 . Ceci est dû à l'équilibre entre la phase α (solution solide d'hydrogène dans le métal) saturée en hydrogène et l'hydrure β (α solution solide $\rightarrow \beta$ hydrure). Il y a trois espèces (α , β , H_2) et trois phases en présence (un gaz et deux solides), d'où $V = 1$. A température constante, $V = 0$: la composition varie et la pression reste constante jusqu'à la disparition de la phase α .
- Dans le domaine C (branche montante), la quantité d'hydrogène augmente légèrement avec la pression, formant ainsi une solution solide d'hydrogène dans la phase β , ($V = 2$). Comme pour la première branche, celle-ci est aussi très restreinte.

Une hystérèse entre les pressions d'équilibre d'absorption et de désorption apparaît. L'explication de ce phénomène est encore incertaine. Cependant, des tentatives d'explication font intervenir différents processus comme les défauts de mise à l'équilibre, la création de défauts [88], ou les contraintes engendrées par l'augmentation ou la diminution des paramètres de maille lors du cyclage du matériau [89].

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été faits sur l'hydrure de Mg pour réduire sa température de désorption et pour accélérer les réactions de sorption. La modification de la microstructure de l'hydrure par broyage mécanique et l'ajout d'éléments d'activation ont permis d'améliorer les cinétiques de réactions [90].

Cependant, la grande sensibilité de Mg vis-à-vis de l'oxygène O_2 et de l'air conduit à la formation d'oxyde de magnésium en surface et diminue considérablement les cinétiques de sorption et la capacité maximale de stockage [91].

I.6.2. L'amélioration des propriétés de stockage d'hydrogène

- **Le broyage mécanique**

Les propriétés de surface du métal sont un facteur essentiel pour l'absorption d'hydrogène car elles contrôlent la dissociation des molécules d' H_2 . Dans un premier temps, la diffusion n'est pas considérée comme l'étape limitante car le matériau n'a pas encore réagi et il y a suffisamment de sites actifs disponibles [92]. Par contre, dans le cas du magnésium pur, la chimisorption est l'étape la plus lente [93]. Quand la réaction progresse, la diffusion de l'hydrogène commence et la couche d'hydrure se développe formant une enveloppe plus ou moins imperméable. La diffusion de l'hydrogène à travers cette couche devient alors l'étape limitante dans le processus de formation de l'hydrure [93]. L'exposition à l'oxygène réduit également les taux d'absorption par la formation de MgO en surface (très stable et très imperméable) [91]. Andreasen et al. [94] ont suggéré qu'il y a une augmentation des énergies d'activation en présence de cette couche d'oxyde qui inhibe la diffusion de l'hydrogène.

Le broyage mécanique a pour effet de casser ces couches. Il a également été montré que l'addition de carbone lors du broyage peut inhiber la formation de nouvelles couches d'oxyde [95]. Le broyage peut aussi créer des surfaces propres. Il est largement appliqué aux hydrures métalliques pour obtenir de bonnes propriétés de surface. Ces principaux effets sont (i) l'augmentation de la surface spécifique, (ii) la formation de micro / nanostructures et (iii) la création de défauts en surface et à l'intérieur du matériau. Au contraire des procédés classiques, les poudres broyées ne nécessitent pas d'activation.

Le broyage mécanique est utilisé pour la production de magnésium nanocristallin avec un changement de la morphologie de la poudre qui aboutit à une amélioration remarquable de la cinétique d'hydrogénation et de l'activité de surface [90]. Huot et al. [96] ont étudié la différence de structure entre MgH_2 broyé et non broyé. Une cinétique de désorption plus rapide et une réduction de l'énergie d'activation ont été observées après broyage. Des

énergies d'activation de désorption de 120 et 156 kJ/mol ont été mesurées pour les poudres broyées et non broyées, respectivement. Barkhordarian et al. [97] ont montré une amélioration de la cinétique de la réaction d'hydruration en augmentant la durée du broyage. Le broyage mécanique est généralement utilisé pour produire des poudres de l'ordre de 60 à 100 μm [98] et pour créer des sites plus actifs pour la pénétration de l'hydrogène. Des plus petites tailles de particules éliminent également la possibilité de formation de couches d'hydrures supérieures à 50 μm qui seraient imperméables à l'hydrogène [90].

La figure I.22 représente la diffusion de l'hydrogène dans le magnésium et les chemins qu'il suit entre les particules et surtout aux joints de grains. Ainsi, des cristallites plus petites, obtenues par broyage mécanique et faisant apparaître de nouveaux joints de grains seront, un avantage pour la diffusion de l'hydrogène dans le métal.

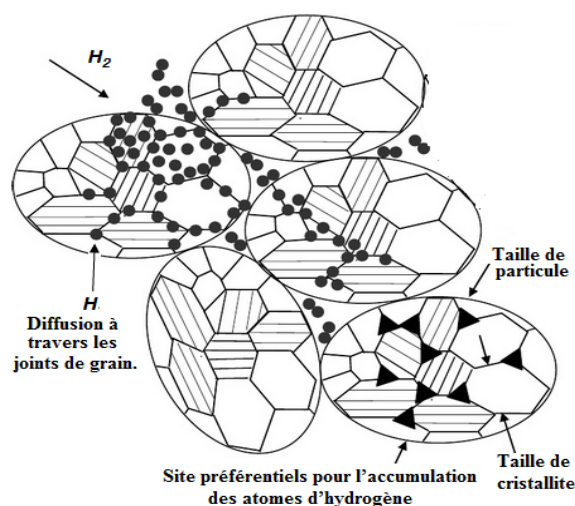


Fig.I.22. La diffusion de l'hydrogène dans la poudre de magnésium [99].

L'énergie de désorption de l'hydrogène diminue également de manière significative lorsque la taille des cristallites devient plus petite que 1,3 nm. Des cristallites de 0,9 nm correspondraient à une température de désorption de 200°C seulement [100].

Dans une autre approche, un matériau broyé sous H_2 peut être hydrogéné in situ pendant le broyage [101]. Huot et al. [102] ont ainsi produit MgH_2 par broyage du magnésium sous atmosphère de H_2 .

Le broyage mécanique peut aussi être effectué en présence de matières organiques et de solvants tels que le benzène, le cyclohexane etc... [103,104]. Ces additifs organiques aident à maintenir la taille nanométrique du magnésium avec un haut degré de dispersion [85].

- **Les catalyseurs ou activateurs**

Le rôle de ces additifs est de faciliter la dissociation des molécules d'hydrogène ainsi que la création de nouveaux chemins de diffusion des atomes H.

Divers types d'additifs sont utilisés :

- Des métaux comme Ti [105], V [106, 107], Co [108], Ni [109-111], Nb [112, 113], Sn [114, 115] sont choisis (i) pour leur aptitude à former des intermétalliques avec le Mg (par exemple Mg_2Ni), (ii) pour leur capacité d'absorption (i.e. « pompe à hydrogène ») (comme Ti) ou (iii) pour leur capacité catalytique de la réaction de dissociation (comme Co),
- Des non-métaux comme le graphite [116], des sels comme NbF_5 [117] et les oxydes MnO_2 [118], Fe_2O_3 [118], NiO [118], Cr_2O_3 [119], Nb_2O_5 [120]. Leur rôle n'est toujours pas très bien compris.
- Des intermétalliques comme $TiFe$ [121], Mg_2Ni [122], $LaNi_5$ [123].
- Des hydrures métalliques complexes comme $NaBH_4$ [124], $LiBH_4$ [105].

Tous les additifs permettent des améliorations remarquables de la capacité et des cinétiques de stockage [111]. Les taux d'absorption élevés sont dus à l'apparition de joints de grains et à la structure poreuse du matériau [125].

La figure I.23 représente le comportement de MgH_2 vis-à-vis du broyage mécanique et la dispersion du catalyseur à sa surface et entre ses particules.

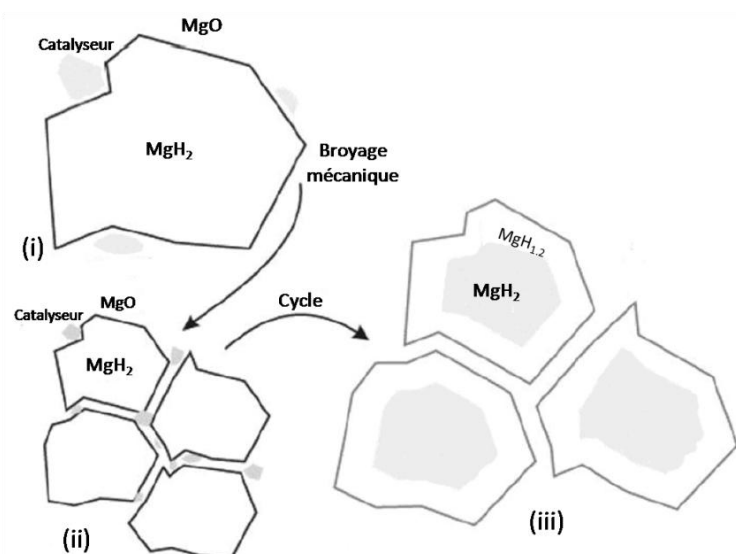


Fig.I.23. Représentation schématique (i) d'un grain de MgH_2 , (ii) de fines particules créées par broyage mécanique (une fine couche de MgO reste en surface et les catalyseurs pénètrent les canaux), et (iii) de particules de MgH_2 enrobées d'un hydrure sous-stœchiométrique [126].

Des petites particules et la présence d'un catalyseur améliorent considérablement les cinétiques d'absorption de l'hydrogène. En outre, un hydruure de magnésium non stœchiométrique ($\text{MgH}_{(2-\delta)}$) a été caractérisé, mais cela semble exister seulement pour de très petites particules [127].

Singh et al. [128] ont étudié l'effet de la taille du catalyseur inséré sur la réaction de sorption. Ils ont trouvé qu'une taille de CeO_2 de 10 à 15 nm avait un effet optimal sur l'absorption de l'hydrogène.

Zhu et al. [129,130] ont rapporté que les propriétés de sorption de Mg et des alliages à base de Mg-Ni peuvent être considérablement améliorées par la formation de composites ayant de bonnes caractéristiques microstructurales. Mg_2NiH_4 est l'un des matériaux les plus prometteurs pour le stockage d'hydrogène en raison de sa capacité élevée, son faible coût, son poids léger, sa faible toxicité [131] et les propriétés de ses joints de grains [132,133]. L'expérience a montré que Mg_2Ni préparé par broyage peut réagir avec l'hydrogène même à température ambiante, alors que les matériaux polycristallins nécessitent des températures d'hydrogénation allant jusqu'à 250-350°C sous des pressions de 15 à 50 bars [132].

- **Le laminage à froid**

Le laminage à froid (cold rolling) est une méthode qui permet l'obtention de nanocristallites avec en plus une orientation cristallographique préférentielle dans le matériau. L'utilisation de l'oxyde V_2O_5 comme catalyseur lors du laminage a été réalisée mais avec une certaine complexité due à la grande taille de l'oxyde pour être intégré à l'hydruure de magnésium [134].

- **La méchanochimie**

L'utilisation de la méthode mécano-chimique a permis de synthétiser de l'hydruure de magnésium de l'ordre de 6,7 nm et ceci avec l'addition d'un milieu tampon (LiCl). La réaction est la suivante :



L'augmentation de la quantité de LiCl permet de réduire la taille de MgH_2 et améliore la dispersion. Par contre, l'élimination de LiCl est complexe car tous les solvants utilisés dissolvent également MgH_2 [135].

- **Les couches minces**

Beaucoup d'études ont été faites sur les couches minces. La recherche effectuée sur des films minces de magnésium pur a permis de conclure que plus la feuille de magnésium est fine, plus

vite la formation complète de MgH_2 sera atteinte. L'hydrogène pénètre jusqu'à une profondeur moyenne de 30 μm [136] et une grande partie du film de Mg se transforme totalement en MgH_2 à des températures inférieures à 200°C [137].

Les propriétés de stockage de l'hydrogène dans un matériau à trois couches « Pd / Mg / Pd » ont également été étudiées. Après hydruration sous une pression de 1 bar à 100°C, les couches de Pd ont absorbé 0,15 à 0,30% massique de H_2 seulement, alors que le film de Mg a absorbé 5,0% massique [138]. Des films de Pd / Mg avec différents degrés de cristallisation de Mg ont été préparés dans différentes conditions de pulvérisation [136] ; la température de déshydruration diminue avec le degré de cristallisation de la couche de Mg. Pour une plus faible cristallinité, les films absorbent 5,6% massique d'hydrogène et tout l'hydrogène est désorbé, sous vide, à une température inférieure à 190°C [136]. Fry et al. [139] ont synthétisé des matériaux multicouches de magnésium nanostructuré intercalées avec des couches de Ni par MAPVD (Magnetron - Assisted Physical Vapor Deposition). L'hydruration de la couche mince formée s'effectue en 10 minutes à 250°C avec une capacité réversible de 4,6% en masse.

L'analyse structurale a montré que 300 couches distinctes ont été déposées avec une microstructure non cohérente où la croissance des grains de magnésium est interrompue par la transition amorphe des couches métalliques. Après des cycles d'hydrogénation allant jusqu'à 350°C, le film mince s'est cassé en petits morceaux de couche mince. Même si la croissance des grains avait eu lieu, le matériau présentait toujours une nanostructuration ce qui permet de conserver des cinétiques rapides.

- L'imprégnation

En utilisant la méthode d'imprégnation humide, Konarova et al. [140] ont synthétisé du MgH_2 à l'intérieur de matériaux mésoporeux de type CMK3 (CMK : Carbon Mesoporous Korean) et SBA15 (SBA : Santa Barbara Amorphous) avec un rapport 90/10. La variation de la quantité de MgH_2 dans CMK3 (*e.g.* 20, 40, 60, 80% en masse), conduit à un abaissement de la température de désorption (*e.g.* 253°C et 358°C pour le matériau contenant 20% et 90% massique d'hydruure respectivement). La basse température de désorption et la faible enthalpie de décomposition ont été associées à la formation de nanocristaux à l'intérieur des pores de CMK3. Pour des chargements supérieurs, le volume de MgH_2 dépasse le volume total des pores de CMK3 ce qui entraîne la formation de grandes particules d'hydruure en surface, ce qui augmente la température de désorption.

I.6.3. Les mélanges composites à base de Mg

Bobet et al. [141] ont étudié les caractéristiques de sorption de mélanges composites Mg-Mg₂Ni_{1-x}Fe_x. Une forte capacité d'absorption est atteinte sans activation préalable et la cinétique d'hydruration est améliorée à une température relativement faible pour des systèmes à base de Mg. Des résultats très similaires ont également été signalés pour le système Mg-Mg₂Ni_{1-x}Co_x par Khrussanova et al. [142].

Delchev et al. [143] ont synthétisé le nanocomposite Mg-MmNi₅ (où Mm représente un mélange de terres rares) par broyage de MgH₂ et MmNi₅ dans un broyeur planétaire type Fritsch P5. La taille des particules de la matrice Mg sont de 20 à 25 nm. Les phases présentes après broyage sont principalement Mg₂Ni, LaNi₅, LaNi₃, MgH₂, Mg₂NiH₄, (ceci en fonction des conditions de broyage). La cinétique d'hydruration/déshydruration de tous les composites à base de Mg étudiés était très rapide en raison de la taille des grains et de la nanostructuration. Il a également été mentionné que LaNi₅ ne se décompose pas complètement au cours du broyage et pendant les hydrurations ultérieures et permettait ainsi d'obtenir une température d'hydrogénation basse.

Liang et al. [144] ont broyé le mélange Mg (ou MgH₂) + 30% m. LaNi₅ et l'ont soumis ensuite à un procédé d'hydrogénation. Dans les deux cas, le broyage a conduit à la formation de MgH₂ + LaH₃ + Mg₂NiH₄. Le broyage de LaNi₅ avec MgH₂ au lieu de Mg réduit la taille des particules et permet d'améliorer les cinétiques d'absorption, mais pas de désorption de l'hydrogène.

I.6.4. Mg / carbone

Récemment, la recherche s'est orientée vers les composés carbonés (*e.g.* charbon noir, nanotubes de carbone, charbon actif, nano diamant, fibres de carbone, fullerènes, graphène et graphite). Nous nous sommes intéressés à l'addition de fibres de carbone par broyage mécanique. Cet ajout peut se faire avec Mg ou MgH₂ sous atmosphère inerte et sous hydrogène. Quelque soit le produit de départ, le graphite améliore les propriétés de sorption de l'hydrogène. En outre, beaucoup de chercheurs ont démontré que le carbone joue un rôle protecteur contre l'oxydation et facilite le processus de broyage grâce à ses propriétés lubrifiantes. Jusqu'à présent, son mécanisme catalytique reste mal connu.

Fuster et al. [145] ont étudié le rôle catalytique du graphite. Ils ont broyé un mélange Mg + 10% m. graphite à température ambiante sous 5 bars d'hydrogène. Ils ont noté que la formation de MgH₂ se produit plus rapidement en présence de graphite, et ceci en raison des propriétés

lubrifiantes de ce dernier. Les cinétiques de désorption sont influencées par la taille des particules plutôt que par celle des cristallites, dans le cas de la matière broyée. Des résultats similaires ont également été signalés par Bobet et al. [95] pour Mg_2Ni -graphite, par Hsieh et al. [108] pour le Mg_2Co -nanotubes de carbone et par Lei et al. [146] pour les composites Mg-Ni .

Le composite poreux MgH_2/C peut être synthétisé par décomposition d'un précurseur organomagnésien sous pression d'hydrogène. Ce matériau est très poreux ce qui est un avantage pour la diffusion de l'hydrogène. Les propriétés de stockage de l'hydrogène sont améliorées sans utilisation du broyage mécanique et sans ajout de catalyseurs. Les matériaux synthétisés commencent à désorber dès 200°C [147].

Pohlmann et al. [148] ont fabriqué des pastilles de $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ -GNE (GNE : Graphite Naturel Expansé). Elles sont mécaniquement stables et perméables à l'hydrogène. Il y a amélioration de la conductivité thermique de la phase hydrure ce qui facilite le cyclage (*i.e.* hydrogénation-déshydrogénation). Ceci donne des idées concernant l'architecture des réservoirs tubulaires d'hydrures.

I.6.5. Les réservoirs MgH_2

Des réservoirs à hydrure de magnésium ont été réalisés dès les années 1980 (*e.g.* Daimler-Benz [149], basé sur le composé Mg_2Ni). Plus récemment, d'autres réservoirs ont été produits, celui de Johnson-Matthey (1 kg MgH_2) et ceux de l'Université de Grenoble (2 réservoirs : Hystory (2003-2005) et Nesshy (2006-2010)) [150]). D'une manière générale, la température élevée de fonctionnement d'un tel réservoir a freiné la plupart des recherches qui se sont plutôt orientées vers des projets utilisant des matériaux du type LaNi_5 ou FeTi [151-153].

L'hydrure de magnésium n'est pas un bon conducteur thermique, ce qui peut entraîner des temps d'absorption très longs. Albin Chaise a pris en compte dans ses travaux la gestion des échanges thermiques [154]. Il note une amélioration de la conductivité thermique radiale du matériau après l'insertion dans la matrice de l'hydrure de magnésium de graphite naturel expansé (figure I.24 et I.25) [155] ce qui facilitera les réactions de sorption en minimisant les écarts de température.

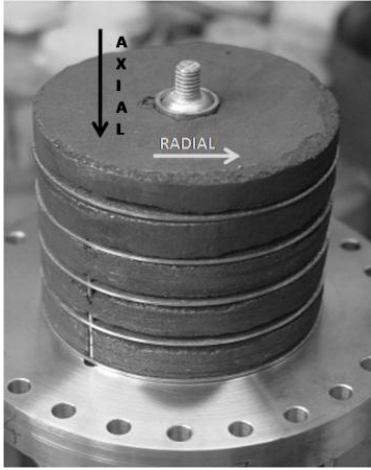


Fig.I.24. Réservoir MgH_2 [155].

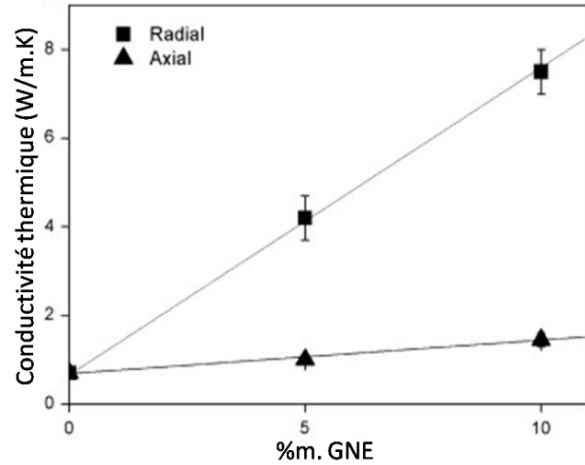


Fig.I.25. Conductivité thermique effective dans le plan (radiale) et selon l'axe de compression (axiale) du matériau compacté en fonction du taux de GNE ajouté [155].

I.7. Transport de l'Hydrogène

L'hydrogène est déjà communément transporté dans des réseaux de pipelines pour les applications dans l'industrie chimique, sidérurgique et pétrochimique. Toutefois, son déploiement dans le cadre d'une économie hydrogène respectueuse de l'environnement modifie significativement le cahier des charges de ces deux étapes. Le coût du transport et de la distribution de l'hydrogène reste trop élevé. Le transport d'hydrogène gazeux ou liquide jusqu'au site d'utilisation ou de distribution peut se faire par gazoduc, citernes ou bouteilles pour l'hydrogène comprimé ou par gazoduc ou citerne pour l'hydrogène liquide suivant les fonctions d'utilisation et les quantités à manipuler [156, 157].

I.7.1. Gazoduc pour hydrogène

Pour de grandes quantités d'hydrogène, des réseaux de pipelines sont utilisés. Ces réseaux à vocation industrielle sont, pour des raisons de coût et de sécurité, réalisés principalement en aciers ferritiques peu alliés. Afin de palier à la fragilisation des aciers par l'hydrogène (bien supérieure à celle du gaz naturel par exemple) des revêtements spéciaux peuvent être utilisés. Ces pipelines sont de petits diamètres, comparés aux canalisations de gaz naturel qui peuvent atteindre 900 mm, et dimensionnés avec des marges de sécurité importantes (épaisseur des tubes et pression de service) comme nous pouvons le voir sur le tableau I.4. Nous pouvons noter aussi l'utilisation, sur de faibles distances, de canalisations en acier inoxydable pour des applications spécifiques (NASA, Rockwell International).

Nom et localisation	Pipeline matériau	Début de l'opération	Diamètre (cm)	Longueur (km)	Pression (bar)	Pureté du gaz
Amérique du Nord						
Air products, Texas	–	1969	11,4 à 32,4	100	3 à 55	Pur
Air products, Louisiane	ASTM 106*	New	10,2 à 30,5	48,3	35	Pur
Air products, Texas	Acier au carbone	1983	22	19	14	Pur
NASA-KSC, Floride	Austénitique 316 SS	1975	5	3,2	420	Pur
Rockwell International	116 SS**	1980	25	–	1 000	Ultrapur
AGEC, Alberta, Canada	API 5L X42	1987	27,3	3,7	38	99,9
Europe						
Air liquide, France	Acier au carbone homogène	1966	Tailles variées	290	65 à 100	Pur et brut
Chemische Werke Huis, Allemagne	SAE 1016***	1938	16,8 à 27,3	215	≤ 25	Brut
* Similaire à API 5L Gr. B.						
** Désignation courante X 153 Cr Mo V 12 (NF EN ISO 4957 05/00). Acier avec 1,5 Wt% de carbone, 12 % de chrome allié avec 0,7 % de molybdène et 1 % de vanadium.						
*** Acier faiblement allié au manganèse (0,30 à 0,60 Wt%) avec des propriétés semblables à API 5L X46.						

Tab.I.4. Caractéristiques des réseaux de pipelines pour le transport de l'hydrogène [156].

S'il existe déjà quelques réseaux de distribution d'hydrogène par gazoduc, ceux-ci relient généralement l'unité (ou les unités) de production aux sites d'utilisation industrielle. Le plus important est celui entre la France, la Belgique et les Pays-Bas (Air Liquide) d'une longueur de près de 1000 km avec une pression d'environ 100 bars.

Pour une distribution à plus grande échelle, il a été envisagé d'utiliser le réseau de gazoducs de gaz naturel (près de 32000 km en France) en mélangeant l'hydrogène au gaz naturel et en le séparant sur le lieu d'utilisation. Cela nécessite cependant une étude au cas par cas en raison des contraintes liées aux spécificités de l'hydrogène.

Il existe quelques pipelines d'hydrogène liquide (quelques dizaines de kilomètres), mais eux aussi réservés au transport entre unités de production et utilisation finale.

Grâce aux matériaux choisis et aux fortes marges de sécurité utilisées, aucun problème important n'est à déplorer sur ces réseaux, du fait de la présence d'hydrogène gazeux. En revanche, dans le cadre du développement futur d'un réseau important de canalisations pour apporter l'hydrogène aux portes des villes à un coût raisonnable, des matériaux à plus haute limite d'élasticité sont envisagés, dans le but de réduire la quantité de matériau utilisé. Le coût est en effet largement dépendant de la masse de matériau utilisée pour la fabrication des pipelines. De même, une meilleure connaissance des marges de sécurité compatibles avec une application en milieu urbain nécessite des développements et des tests supplémentaires sur ces matériaux.

I.7.2. Distribution d'hydrogène comprimé par citerne ou bouteilles

Pour une livraison en citerne ou bouteilles, le handicap le plus important est la masse de l'infrastructure de transport (camions, wagons, etc...) par rapport à la quantité transportée. Les volumes typiques transportés sont de 3400 Nm^3 sous 200 bars, soit 300 kg d'hydrogène.

La livraison en bouteilles (5 à 50 L) sous 200 bars est encore plus contraignante en terme de rapport masse à vide (7 à 75 kg) sur masse d'hydrogène. Elle doit être réservée à des applications de laboratoires, petites applications industrielles, utilisations pour brasage, etc.

Les réservoirs, citernes ou bouteilles de stockage doivent résister aux fortes pressions, à la corrosion et éviter la diffusion des molécules d'hydrogène qui peuvent entraîner une fragilisation des matériaux dont la nature dépend de l'utilisation finale (stockage pour transport, distribution ou utilisation mobile). Ce sont des aciers spéciaux, alliages d'aluminium ou structures composites "métal/polymère/fibre de carbone" (norme ISO 11114-4).

Le transport d'hydrogène liquide par citerne exige un équipement isolé thermiquement (ou refroidi) et un système de gestion des pertes par évaporation (boil-off). Une des utilisations les plus importantes est l'alimentation des lanceurs spatiaux (Kourou pour Ariane et Cap Kennedy pour les lanceurs américains). Les volumes typiques transportés sont de l'ordre de 45000 L, soit une masse de 3200 kg à une température de 20 K. Des volumes plus faibles (quelques dizaines de litres) sont livrés dans des réservoirs spéciaux. Le coût de ce type de transport reste très élevé.

I.7.3. Stockage avant utilisation ou distribution

L'hydrogène délivré sur le lieu d'utilisation (ou de distribution) ou produit sur place doit être stocké dans un réservoir tampon. Généralement, le stockage se fait sous forme comprimé soit dans des réservoirs, soit dans une série de bouteilles sur cadre. Les réservoirs sont en acier ou en matériaux composites. Le transfert se fait par différence de pression, ce qui suppose que la pression du réservoir de stockage soit supérieure à la pression dans le réservoir à alimenter. Cette situation est critique pour des pressions élevées (700 bars). On peut aussi utiliser un compresseur pour augmenter la pression, mais cela représente une dépense d'énergie supplémentaire.

I.7.4. Distribution pour utilisation mobile

Comme tout combustible, l'hydrogène doit être accessible à l'utilisateur (facilité et sécurité). Cette distribution peut se faire sur le lieu de garage ou de distribution centralisée pour un système captif ou une série de stations-service. A ce jour, les stations-service distribuant de l'hydrogène sont presque toutes utilisées soit pour des programmes d'évaluation, soit par des constructeurs automobiles ou des industries associées à l'hydrogène. Début 2006, il existait 115 stations-service délivrant de l'hydrogène dans le monde (43 aux Etats-Unis dont 28 en Californie et 4 théoriquement accessibles au public). A titre de comparaison, il y avait en 2005 environ 127000 stations-service (essence et gazole) aux Etats-Unis et 135000 en Europe.

Les stations-service distribuent de l'hydrogène gazeux et/ou liquide. L'hydrogène gazeux est souvent produit *in-situ* (reformage ou électrolyse) alors que l'hydrogène liquide est livré par camions-citernes. La structure d'une station-service d'hydrogène est beaucoup plus complexe que celle d'une station conventionnelle.

La station-service de l'aéroport de Munich par exemple, mise en service en 1999, alimente en hydrogène gazeux et liquide quelques bus et un chariot élévateur à pile à combustible ainsi que des véhicules à moteur à combustion interne à hydrogène (bus et véhicules légers).

A Berlin et Hambourg, les programmes de développement de stations-service d'hydrogène se poursuivent avec la mise en service de plusieurs véhicules légers et bus à pile à combustible. Des stations mobiles sont utilisées pour l'alimentation de véhicules d'essais ou de programmes de démonstration.

La distribution de l'hydrogène a fait l'objet de développements dans deux directions : mise en place d'un système de remplissage par l'utilisateur pour l'hydrogène gazeux ou par robot pour l'hydrogène liquide.

I.8. Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est déjà une matière de base dans l'industrie chimique et pétrochimique. Il peut être fabriqué spécifiquement pour répondre aux besoins d'une industrie ou être un sous-produit dans une autre fabrication (fabrication d'éthylène ou de chlore par exemple).

Les utilisations industrielles de l'hydrogène sont principalement la fabrication d'ammoniac, qui sert de matière première pour l'industrie des engrais, mais aussi, dans une moindre mesure, du méthanol ou pour le raffinage du pétrole et la désulfuration des carburants. Il est

également utilisé dans l'industrie agroalimentaire (hydrogénation de graisses ou de sucre), la pharmacologie, l'électronique (fabrication des semi-conducteurs), l'industrie verrière et la métallurgie (traitement réducteur des métaux). C'est aussi le combustible des lanceurs spatiaux (les navettes américaines utilisent environ 125t/lancement). Dans le cas particulier de l'industrie pétrolière, l'hydrogène est un sous-produit des réactions de craquage et de reformage mais il est aussi une matière première pour les réactions d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement. Le bilan hydrogène des raffineries est aujourd'hui négatif, c'est-à-dire qu'elles doivent produire spécifiquement de l'hydrogène pour assurer leur production dans le respect des normes existantes (taux de soufre par exemple).

Les besoins sont actuellement de 57 millions de tonnes par an, dont 51% pour la seule industrie pétrolière, et ils augmentent régulièrement au rythme de 5 à 10% par an en raison principalement de la croissance des pays émergents. La production actuelle d'hydrogène ne correspond qu'à 1,7% des besoins en termes de vecteur énergétique. Pour assurer en 2050 20% de la demande énergétique grâce à l'hydrogène, il faudra **multiplier sa production par 20**.

La figure I.26 représente un schéma récapitulatif de la filière hydrogène.

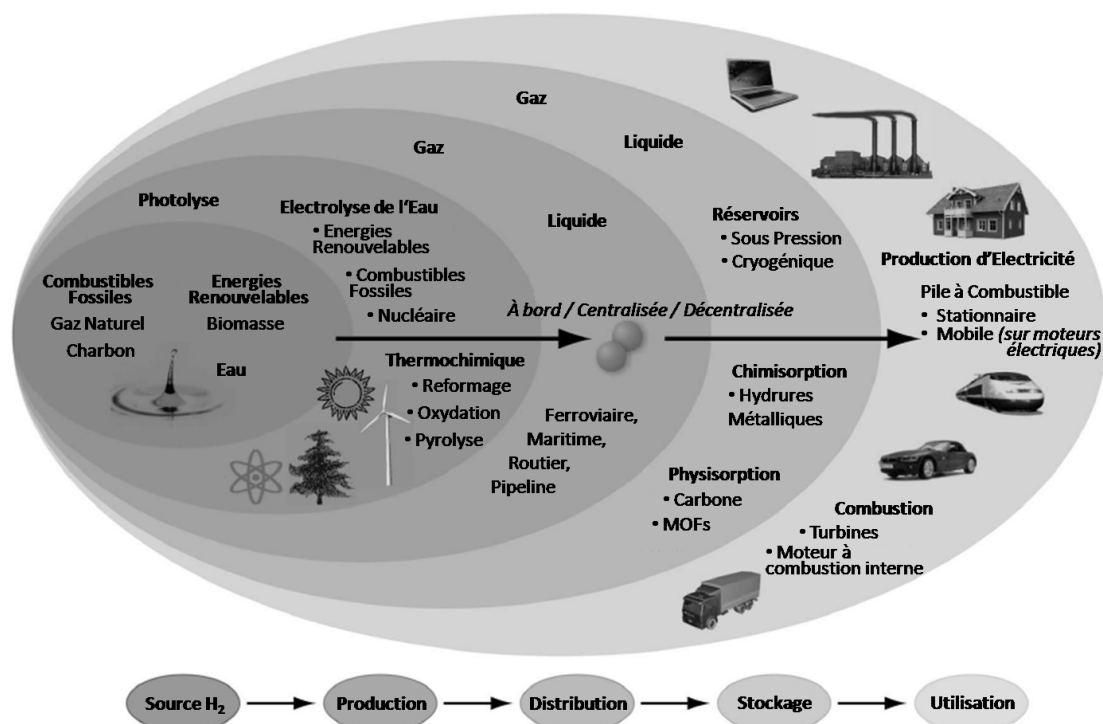


Fig.I.26. La filière hydrogène.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, les problèmes liés à l'utilisation des combustions fossiles et les solutions apportés par l'hydrogène ont été décrit. La production, l'utilisation, le transport et le stockage de ce gaz ont été traités. Concernant ce dernier point, il existe 3 formes de stockage : i) gazeux, ii) liquide et iii) solide. Les 2 premiers présentent des capacités volumiques faibles et la sécurité n'est pas optimale. Le stockage sous forme solide peut être fait dans :

- Des systèmes à grande surface spécifique;
- Des hydrures chimiques ;
- Des hydrures métalliques.

A ce jour, aucun système ne semble s'imposer. En effet, en fonction de l'utilisation souhaitée (température, coût, ...), un système peut être privilégié par rapport à un autre.

Parce qu'ils jouissent d'une bonne capacité volumique (100 à 200 g/L) et qu'ils puissent absorber et désorber l'hydrogène dans des conditions de pression et de température modérées, nous nous sommes intéressés aux hydrures métalliques et tout particulièrement à l'hydruire de magnésium. Cet hydruire présente la capacité massique la plus élevée (7.6% en masse) parmi tous les éléments simples, sa réaction de sorption est réversible, sa réaction est possible avec l'eau pour produire de l'hydrogène et enfin, son coût est faible.

Le but des travaux sur l'hydruire de magnésium est d'améliorer ses cinétiques d'absorption et de désorption car il présente une grande stabilité et des températures de réaction dépassant les 300°C. Par ailleurs, des pressions d'équilibre et des températures proches des conditions ambiantes sont recherchées. Pour cela, l'effet du broyage mécanique du magnésium, avec ou sans carbone, sur la déstabilisation et la diminution de ses températures de réactions sera étudié. L'incidence de traitements mécaniques conduisant à des déformations plastiques sévères (laminage et ECAP) sera également présentée.

D'autre part, la réaction d'hydruration du magnésium est très exothermique ce qui augmente la température du milieu et rapproche ainsi le système de l'équilibre entre le métal et son hydruire. Ceci se traduit par une diminution de la force motrice de la réaction et donc par une réaction plus lente. Pour ces raisons, nous avons choisi d'élaborer un composite $MgH_2/10\%m.$ fibres de carbone formé par la méthode de coulage en bande. Cette méthode a été sélectionnée dans le but d'orienter le renfort carboné à l'intérieur de la matrice et ainsi d'augmenter la conductivité thermique des matériaux composites élaborés par cette technique.

De plus, comme le titre de la thèse l'indique, une partie du travail sera consacrée à l'étude de la réaction d'hydrolyse du magnésium et de son hydruire. Cette réaction s'arrête rapidement

après avoir débuté en raison de la formation d'une couche imperméable de Mg(OH)_2 en surface. Ceci nous a incités à rechercher des solutions pour améliorer la cinétique et le rendement de la réaction d'hydrolyse. Il faut rappeler que cette méthode (*i.e.* l'hydrolyse) est très prometteuse pour une production rapide et **délocalisée de l'hydrogène**.

Références Bibliographiques du Chapitre I

- [1] Key World Energy Statistics, IEA – 2012.
- [2] AFHYPAC, Mémento de l'Hydrogène, FICHE 2.1, Révision: 14 mars 2013.
- [3] ClimateInsight.wordpress.com, 2012.
- [4] O. Dumont, *Chiffres clés de l'énergie*, SEOS ,2011.
- [5] O. Dumont, *Bilan énergétique de la France*, SEOS, 2011.
- [6] A. Da Rosa, *Fundamentals of renewable energy processes*, (third edition) Chapter 1, (2013) 1-41.
- [7] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, CRC Press, Boca Raton, USA, 1994.
- [8] Hydrogen Properties, Course Manual on Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies Module 1, College of the Desert, Palm Desert, CA, USA, 2001.
- [9] A. Zuttel, *Materials for hydrogen storage*, Materials Today, (2003) 24-33.
- [10] E. Tzimas, C. Filiou, S.D. Peteves, J.-B.Veyreth, *Hydrogen storage: state of the art and future perspective*, European Communities, 2003.
- [11] http://www.editions-ladecouverte.fr/catalogue/index-L_economie_hydrogene-9782707137838.html J. Rifkin, *L'économie hydrogène*, édition la Découverte, 2002. (consulté le 03-05-2013).
- [12] <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/actualites/communiqués-de-presse/l-hydrogene-naturel-une-contribution-au-mix-energetique-ifpen-etudie-le-potentiel-des-sources-d-hydrogene-naturel-a-terre>
A.-L. De Marignan, *L'hydrogène naturel : une contribution au mix énergétique?*, Avril 2013. (consulté le 03-05-2013).
- [13] *Chemical Geology*, 2002. Par S. Huet, 2013.
- [14] Sciences et Avenir, n°795, 25 avril 2013 (Science & Tech).
- [15] V. en Halatte Oise, *Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés*, rapport d'étude, 2008.
- [16] M. Boudellal, *La pile à combustible*, DUNOD, Juin 2007.
- [17] K. Andreassen, *Hydrogen production by electrolysis, Hydrogen Power: Theoretical and Engineering solutions*, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1998.
- [18] G. Bourbonneux, *Production d'hydrogène, Le Raffinage du Pétrole*, T3 Procédés de transformation, (1998) 463-515.

- [19] M. Korpås, C. J. Greiner, *Opportunities for hydrogen production in connection with wind power in weak grids*, *Renew. Energ.*, 33 (2008) 1199-1208.
- [20] J. Mathur, N. Agarwal, R. Swaroop, N. Shah, *Economics of Producing Hydrogen as Transportation Fuel Using Offshore Wind Energy Systems*, *Energy Policy*, 36 (2008) 1212-1222.
- [21] J. Sigurvinsson, C. Mansilla, P. Lovera, F. Werkoff, *Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat?*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32 (2007) 1174-1182.
- [22] S. Abanades, G. Flamanta, *Hydrogen production from solar thermal dissociation of methane in a high-temperature fluid-wall chemical reactor*, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*, 47 (2008) 490-498.
- [23] J.K. Dahl, K.J. Buechler, A.W. Weimer, A. Lewandowski, C. Bingham, *Solar-thermal Dissociation of Methane in a Fluid-wall Aerosol Flow Reactor*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 29 (2004) 725-736.
- [24] A. Steinfeld, *Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 27 (2002) 611-619.
- [25] T. Sreethawong, S. Yoshikawa, *Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31 (2006) 786-796.
- [26] M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo, *Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light-responsive TiO₂ thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction*, *Appl. Catal. A: General*, 314 (2006) 179-183.
- [27] J.S. Jang, D.J. Ham, N. Lakshminarasimhan, W.Y. Choi, J.S. Lee, *Role of platinum-like tungsten carbide as cocatalyst of CdS photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation*, *Appl. Catal. A: General*, 346 (2008) 149-154.
- [28] G. Claudet, *Production de Bio-Hydrogène par transformation thermochimique de la biomasse*, *Mémento de l'hydrogène*, Fiche 3.3.1, AFH2, Octobre 2003.
- [29] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*, *Biomass Bioenerg.*, 24 (2003) 125-140.
- [30] A. Zabaniotou, O. Ioannidou, E. Antonakou, A. Lappas, *Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 33 (2008) 2433-2444.
- [31] C. Dupont, J.-M. Commandré, P. Gauthier, G. Boissonnet, S. Salvador, D. Schweich, *Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K*, *Fuel*, 87 (2008) 1155-1164.

- [32] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *More efficient biomass gasification via torrefaction*, *Energy*, 31 (2006) 3458-3470.
- [33] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, *Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal*, *Catal. Today*, 129 (2007) 355-364.
- [34] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, *Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts*, *Renewable Energy*, 33 (2008) 1097-1100.
- [35] M-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.-Y. Huot, *Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31 (2006) 109-119.
- [36] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *Magnesium-based nanocomposite chemical hydrides*, *J. Alloy. Compd.*, 353 (2003) L12-L15.
- [37] J.P. Tessier, P. Palau, J. Huot, R. Schulz, D. Guay, *Hydrogen production and crystal structure of ball milled MgH_2 -Ca and MgH_2 -CaH₂ mixtures*, *J. Alloy. Compd.*, 376 (2004) 180-185.
- [38] M.H. Grosjean, L. Roue, *Hydrolysis of Mg-salt and MgH_2 -salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production*, *J. Alloy. Compd.*, 416 (2006) 296-302.
- [39] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue, *Hydrogen generation via alcoholysis reaction using ball-milled Mg-based materials*, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31 (2006) 1159-1163.
- [40] R.V. Lukashev, N.A. Yakovleva, S.N. Klyamkin, B.P. Tarasov, *Effect of mechanical activation on the reaction of magnesium hydride with water*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 53 (2008) 343-349.
- [41] R. Yu, P.K. Lam, *Electronic and structural properties of MgH_2* , *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 8730-8737.
- [42] G.L. Makar, J. Kruger, *Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys*, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 414- 421.
- [43] G. Song, A. Atrens, *Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys*, *Adv. Eng. Mater.*, 1 (1999) 11-33.
- [44] G. Song, A. Atrens, D. ST John, X. Wu, J. Nairn, *The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions*, *Corr. Sci.*, 39 (1997) 1981-2004.
- [45] G. Song, A. Atrens, D. ST John, J. Nairn, Y. Li., *The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl*, *Corr. Sci.*, 39 (1997) 855-875.
- [46] S-H. Hong, H. J. Kim, M. Y. Song, *Rate enhancement of hydrogen generation through the reaction of magnesium hydride with water by MgO addition and ball milling*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18 (2012) 405-408.

- [47] J.R. Ares, F. Leardini, P. Diaz-Chao, J. Bodega, J.F. Fernandez, I.J. Ferrer, C. Sanchez, *Ultrasonic irradiation as a tool to modify the H-desorption from hydrides: MgH₂ suspended in decane*, Ultrason Sonochem., 16 (2009) 810-816.
- [48] T. Kimura, M. Fujita, H. Sohmiya, T. Ando, *Ultrasonic acceleration of iodination of unactivated aliphatic hydrocarbons*, Ultrason Sonochem., 9 (2002) 205-207.
- [49] A. Tuulmets, S. Salmar, H. Hagu, *Effect of ultrasound on ester hydrolysis in binary solvents*, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 12891-12896.
- [50] S. Salmar, G. Cravotto, A. Tuulmets, H. Hagu, *Effect of ultrasound of the base-catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyl acetate in aqueous ethanol*, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 5817-5821.
- [51] T. Chave, S.I. Nikitenko, D. Granier, T. Zemb, *Sonochemical reactions with mesoporous alumina*, Ultrason Sonochem., 16 (2009) 481-487.
- [52] S.Hiroi, S. Hosokai, T. Akiyama, *Ultrasonic irradiation on hydrolysis of magnesium hydride to enhance hydrogen generation*, Int. J. Hydrogen Energ., 36 (2011) 1442-1447.
- [53] T. Hiraki, S. Hiroi, T. Akashi, N. Okinaka, T. Akiyama, *Chemical equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium*, Int. J. Hydrogen Energ., 37 (2012) 12114-12119.
- [54] Black SA, et al. US patent 3,942,511, 1976.
- [55] S. Sergev et al. US Patent 4,223,661, 1980.
- [56] S. Sergev et al. US Patent 4,264,362, 1981.
- [57] I. Kanoya et al. US patent 2003/0173229 A1, 2003.
- [58] L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature, 414 (2001) 353-358.
- [59] S. Aceves, G. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza, *Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels*, Int. J. Hydrogen Energ., 31 (2006) 2274-2283.
- [60] D. Perreux, *Stockage de l'hydrogène sous forme de gaz pressurisé*, Mémento de l'hydrogène, Fiche 4.2, AFH2, Juin 2008.
- [61] T. Riis, G. Sandrock, Ø. Ulleberg, P. Vie, *Hydrogen Storage – Gaps and Priorities*, International Energy Agency, 2005.
- [62] R. Teitel, *Hydrogen Storage in Glass Microspheres*, Brookhaven National Laboratories, Long Island, Rep. BNL-51439, 1981.
- [63] T.O. Saetre, *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.

- [64] S. Shi, J.-Y. Hwang, *Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage*, Int. J. Hydrogen Energ., 32 (2007) 224–228.
- [65] Liquéfaction, *Stockage et Transport de l'hydrogène sous forme cryogénique*, Mémento de l'hydrogène, Fiche 4.3, AFH2, Novembre 2003.
- [66] I. Cabria, M.J. López, J.A. Alonso, *Simulation of the hydrogen storage in nanoporous carbons with different pore shapes*, Int. J. Hydrogen Energ., 36 (2011) 10748–10759.
- [67] E. David, *An overview of advanced materials for hydrogen storage*, J. Mater. Process. Technol., 162–163 (2005) 169–177.
- [68] A.P. Alivisatos, M.L. Cohen, J.M.J. Frechet, M. Head-Gordon, J.R. Long, S.G. Louie et al., *The 2005 annual DOE hydrogen program merit review presentation (ST 8)*, Washington, DC; May, 2005.
- [69] Z. Chu, R. He, X. Zhang, H. Cheng, X. Li, Y. Wang, *Hydrogen adsorption properties of polymer-derived nanoporous SiC_x fibers*, Int. J. Hydrogen Energ., 35 (2010) 3165–3169.
- [70] W. Mao, H.K. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R.J. Hemley, M. Somayazulu and Y. Zhao, *Hydrogen clusters in chclatrate hydrate*, Science, 297 (2002) 2247–2249.
- [71] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O. Yaghi, *Hydrogen Sorption in Functionalized Metal–Organic Frameworks*, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 5666–5667.
- [72] K. Sumida, S. Horike, S.S. Kaye, Z.R. Herm, W.L. Queen, C.M. Brown, F. Grandjean, G.J. Long, A. Dailly, J.R. Long, *Hydrogen Storage and Carbon Dioxide Capture in an Iron-Based Sodalite-Type Metal-Organic Framework (Fe-BTT) Discovered via High-Throughput Methods*, Chem. Sci., 1 (2010) 184–191.
- [73] G. Sandrock, *A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view*, J. Alloy. Compd., 293–295 (1999) 877–888.
- [74] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*, Int. J. Hydrogen Energ., 32 (2007) 1121–1140.
- [75] M.U. Niemann, S.S. Srinivasan, A.R. Phani, A. Kumar, D.Y. Goswami, and E.K. Stefanakos, *Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review*, Journal of Nanomaterials (2008) Article ID 950967, 9 pages.
- [76] M. Nakhil, *Le broyage énergétique appliqué à: - l'obtention de mélanges composites à base de magnésium utilisable pour le stockage de l'hydrogène ; - La modification des propriétés magnétiques d'intermétalliques à base de Gadolinium*, pages : 152, Thèse en Physico-Chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux 1, 2000.
- [77] M. Khrussanova, J-L.Bobet, M. Terzieva, B. Chevalier, D. Radev, P. Peshev, B. Darriet, *Hydrogen storage characteristics of magnesium mechanically alloyed with YNi_{5-x}Al_x (x=0, 1 and 3) intermetallics*, J. Alloy. Compd., 307 (2000) 283–289.

- [78] C.M. Jensen, K.J. Gross, *Development of catalytically enhanced sodium aluminum hydride as a hydrogen-storage material*, Appl. Phys. A, 72 (2001) 213–219.
- [79] C. Li, P. Peng, D.W. Zhou, L. Wan, *Research progress in LiBH_4 for hydrogen storage: A review*, Int. J. Hydrogen Energ., 36 (2011) 14512–14526.
- [80] Z.Z. Fang, X.D. Kang, P. Wang, *Improved hydrogen storage properties of LiBH_4 by mechanical milling with various carbon additives*, Int. J. Hydrogen Energ., 35 (2010) 8247–8252.
- [81] M.U. Niemann, S.S. Srinivasan, A. Kumar, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami, K. McGrath, *Processing analysis of the ternary $\text{LiNH}_2\text{--MgH}_2\text{--LiBH}_4$ system for hydrogen storage*, Int. J. Hydrogen Energ., 34 (2009) 8086–8093.
- [82] W. Grochala, P.P. Edwards, *Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen*, Chem. Rev., 104 (2004) 1283–315.
- [83] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage*, Appl. Phys. A, 72 (2001) 157–165.
- [84] <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/magnesium/> (consulté le 24-09-2013).
- [85] H. Imamura, K. Masanari, M. Kusuhashi, H. Katsumoto, T. Sumi, Y. Sakata, *High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling*, J. Alloy. Compd., 386 (2005) 211–216.
- [86] B. Bogdanovic, K. Böhmhamme, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen et al., *Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system*, J. Alloy. Compd., 282 (1999) 84–92.
- [87] M. Latroche, A. Percheron-guégan, *Hydrogen storage properties of metallic hydrides*, Annales de chimie science des matériaux 30 (2005) 471–482.
- [88] E.M. Gray, C.E. Buckley, E.H. Kisi, *New experiments on pressure hysteresis in LaNi_5H_x* , Zeitschrift für physikalische chemie, 179 (1993) 85–91.
- [89] N.A. Scholtus, W.K. Hall, *Hysteresis in palladium hydrogen system*, J. Chem. Phys., 39 (1963) 868–870.
- [90] H. Reule, M. Hirscher, A. Weißhardt, H. Krönmüller, *Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed MgH_2 composite materials*, J. Alloy. Compd., 305 (2000) 246–252.
- [91] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*, J. Alloy. Compd., 288 (1999) 217–225.
- [92] R.L. Holtz, *Basic user's guide for NRL 6323 hydrogen storage system*, 1996.

- [93] G. Friedlmeier, M. Groll, *Experimental analysis and modeling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg*, J. Alloy. Compd., 253–254 (1997) 550–555.
- [94] A. Andreasen, T. Vegge, A.S. Pedersen, *Compensation effect in the hydrogenation / dehydrogenation kinetics of metal hydrides*, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 3340–3344.
- [95] J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, P. Stefanov, P. Peshev, D. Radev, *Hydrogen sorption properties of graphite modified magnesium nanocomposites prepared by ball milling*, J. Alloy. Compd., 366 (2004) 298–302.
- [96] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A.V. Neste, R. Schulz, *Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride*, J. Alloy. Compd., 293–295 (1999) 495–500.
- [97] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents*, J. Alloy. Compd., 407(2006) 249–255.
- [98] R.L. Holtz, M.A. Imam, *Hydrogen storage characteristics of ball milled magnesium–nickel and magnesium–iron alloys*, J. Mater. Sci., 34 (1999) 2655–2663.
- [99] A.S. Awad, *Matériaux à base de magnésium pour le stockage d'énergie*, Pages : 56, rapport Master 2 en Nanosciences et Matériaux Fonctionnels, Université Libanaise, Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie, 2012.
- [100] R.W.P. Wagemans, J.H.V. Lenth, P.E. de Jongh, A.J.V. Dillen, K.P. de Jong, *Hydrogen storage in magnesium clusters: quantum chemical study*, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 16675–16680.
- [101] P. Tessier, H. Enoki, M. Bououdina, E. Akiba, *Ball-milling of Mg₂Ni under hydrogen*, J. Alloy. Compd., 268 (1998) 285–289.
- [102] J. Huot, E. Akiba, T. Takada, *Mechanical alloying of Mg–Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere*, J. Alloy. Compd., 231 (1995) 815–819.
- [103] H. Imamura, N. Sakasai, Y. Kajii, *Hydrogen absorption of Mg based composites prepared by mechanical milling: factors affecting its characteristics*, J. Alloy. Compd., 232 (1996) 218–223.
- [104] C.X. Shang, Z.X. Guo, *Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH₂*, J. Power Sources, 129 (2004) 73–80.
- [105] M.Y. Song, Y.J. Kwak, H-S. Shin, S.H. Lee, B-G. Kim, *Improvement of hydrogen-storage properties of MgH₂ by Ni, LiBH₄, and Ti addition*, Int. J. Hydrogen Energ., 38 (2013) 1910–1917.
- [106] G. Liang, J. Huot, S. Boily, R. Schulz, *Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH₂ + 5 at.% V nanocomposite*, J. Alloy. Compd., 305 (2000) 239–245.

- [107] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2 -V nanocomposite*, J. Alloy. Compd., 291 (1999) 295–299.
- [108] C.T. Hsieh, J.L. Wei, J.Y. Lin, W.Y. Chen, *Hydrogenation and dehydrogenation of Mg_2Co nanoparticles and carbon nanotube composites*, J. Power Sour., 183 (2008) 92–97.
- [109] J. Chen, S.X. Dou, H.K. Liu, *Crystalline Mg_2Ni obtained by mechanical alloying*, J. Alloy. Compd., 244 (1996) 184–189.
- [110] S.I. Orimo, H. Fujii, *Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg-Ni alloys: a review*, Intermetallics, 6 (1998) 185–192.
- [111] M. Abdellaoui, D. Cracco, A. Percheron-Guegan, *Structural characterization and reversible hydrogen absorption properties of Mg_2Ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying*, J. Alloy. Compd., 268 (1998) 233–240.
- [112] J.F.R. de Castro, S.F. Santos, A.L.M. Costa, A.R. Yavari, F.W.J. Botta, T.T. Ishikawa, *Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg-5 at.% Nb nano-composite processed by reactive milling*, J. Alloy. Compd., 276 (2004) 251–256.
- [113] A.R. Yavari, J.F.R. de Castro, G. Heunen, G. Vaughan, *Structural evolution and metastable phase detection in MgH_2 -5% NbH nanocomposite during in-situ H-desorption in a synchrotron beam*, J. Alloy. Compd., 353 (2003) 246–251.
- [114] H. Imamura, T. Yoshihara, M. Yoo, I. Kitazawa, Y. Sakata, S. Ooshima, *Dehydriding of Sn/ MgH_2 nanocomposite formed by ball milling of MgH_2 with Sn*, Int. J. Hydrogen Energ., 32 (2007) 4191–4194.
- [115] H. Imamura, T. Yoshihara, M. Yoo, I. Kitazawa, Y. Sakata, S. Ooshima et al., *Characteristics of hydrogen storage by Sn/ MgH_2 nanocomposite obtained by mechanical milling of MgH_2 with Sn*, Mater Sci Forum, 561–565 (2007) 1637–1640.
- [116] H. Gasan, O.N. Celik, N. Aydinbeyli, Y.M. Yaman, *Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride*, Int. J. Hydrogen Energ., 37 (2012) 1912–1918.
- [117] N. Recham, V.V. Bhat, M. Kandavel, L. Aymard, J.-M. Tarascon, A. Rougier, *Reduction of hydrogen desorption temperature of ball milled MgH_2 by NbF_5 addition*, J. Alloy. Compd., 464 (2008) 377–382.
- [118] M. Khrussanova, M. Terzieva, P. Peshev, I. Konstanchuk, E. Ivanov, *Hydriding of mechanically alloyed mixtures of magnesium with MnO_2 , Fe_2O_3 and NiO* , Materials Research Bulletin, 26 (1991) 561–567.
- [119] Q. Li, K.D. Xu, K.C. Chou, Q. Lin, J.Y. Zhang, X.G. Lu, *Investigation of the hydriding kinetic mechanism in the MgH_2/Cr_2O_3 -nanocomposite*, Intermetallics, 13 (2005) 1190–1194.

- [120] K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, *Effect of Nb₂O₅ on MgH₂ properties during mechanical milling*, Int. J. Hydrogen Energ., 32 (2007) 2400-2407.
- [121] L. Guoxian, W. Erde, F. Shoushi, *Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg–35 wt% FeTi_{1.2} powders*, J. Alloy. Compd., 223 (1995) 111–114.
- [122] J. Cermak, B. David, *Catalytic effect of Ni, Mg₂Ni and Mg₂NiH₄ upon hydrogen desorption from MgH₂*, Int. J. Hydrogen Energ., 36 (2011) 13614-13620.
- [123] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Hydrogen storage in mechanically milled Mg–LaNi₅ and MgH₂–LaNi₅ composites*, J. Alloy. Compd., 297 (2000) 261-265.
- [124] S. Kurko, A. Aurora, D.M. Gattia, V. Contini, A. Montone, Ž. Rašković-Lovre, J. Grbović Novaković, *Hydrogen sorption properties of MgH₂/NaBH₄ composites*, Int. J. Hydrogen Energ., 38 (2013) 12140-12145.
- [125] G. Liang, S. Boily, J. Huot, A.V. Neste, R. Schulz, *Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg–50 wt.% LaNi₅ composite*, J. Alloy. Compd., 268 (1998) 302–307.
- [126] K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, *Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium*, Materials Research Bulletin, 41 (2006) 1118–1126.
- [127] H.G. Schimmel, J. Huot, L.C. Chapon, F.D. Tichelaar, F.M. Mulder, *Hydrogen Cycling of Niobium and Vanadium Catalyzed Nanostructured Magnesium*, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 14348-14354.
- [128] R.K. Singh, T. Sadhasivam, G.I. Sheeja, P. Singh, O.N. Srivastava, *Effect of different sized CeO₂ nano particles on decomposition and hydrogen absorption kinetics of magnesium hydride*, Int. J. Hydrogen Energ., 38 (2013) 6221–6225.
- [129] M. Zhu, H. Wang, L.Z. Ouyang, M.Q. Zeng, *Composite structure and hydrogen storage properties in Mg-based alloys*, Int. J. Hydrogen Energ., 31 (2006) 251–257.
- [130] M. Zhu, W.H. Zhu, C.Y. Chung, Z.X. Chea, Z.X. Lia, *Microstructure and hydrogen absorption properties of nano-phase composite prepared by mechanical alloying of MmNi (CoAlMn) and Mg*, J. Alloy. Compd., 293–295 (1999) 531–535.
- [131] S.S. Han, N.H. Goo, K.S. Lee, *Effects of sintering on composite metal hydride alloy of Mg₂Ni and TiNi synthesized by mechanical alloying*, J. Alloy. Compd., 360 (2003) 243–249.
- [132] S. Orimo, H. Fujii, *Materials science of Mg–Ni-based new hydrides*, Appl. Phys. A, 72 (2001) 167–186.
- [133] T. Sato, H. Blomqvist, D. Noreus, *Attempts to improve Mg₂Ni hydrogen storage by aluminium addition*, J. Alloy. Compd., 356–357 (2003) 494–496.

- [134] J. Bellemare, J. Huot, *Hydrogen storage properties of cold rolled magnesium hydride with oxides catalysts*, J. Alloy. Compd., 512 (2012) 33–38.
- [135] D.A. Sheppard, M. Paskevicius, C.E. Buckley, *The mechanochemical synthesis of magnesium hydride nanoparticles*, J. Alloy. Compd., 492 (2010) L72–L74.
- [136] K. Higuchi, H. Kajioka, K. Toiyama, H. Fujii, S. Orimo, Y. Kikuchi, *In situ study of hydriding/dehydriding properties in some Pd/Mg thin films with different degree of Mg crystallization*, J. Alloy. Compd., 293–295 (1999) 484–489.
- [137] H. Akyildiz, S.M. Özenba, T. Öztürk, *Hydrogen absorption in magnesium based crystalline thin films*, Int. J. Hydrogen Energ., 31 (2006) 1379–1383.
- [138] K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, K. Toiyama, M. Honda, S. Orimo et al., *Remarkable hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films*, J. Alloy. Compd., 330–332 (2002) 526–530.
- [139] C. Fry, D. Grant, G. Walker, *Improved hydrogen cycling kinetics of nano-structured magnesium/transition metal multilayer thin films*, Int. J. Hydrogen Energ., 38 (2013) 982–990.
- [140] M. Konarova, A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.Q. Lu, *Effects of nano-confinement on the hydrogen desorption properties of MgH_2* , Nano Energy, 2 (2013) 98–104.
- [141] J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, D. Radev, P. Peshev, *Hydrogen sorption properties of the nanocomposites $Mg-Mg_2Ni_{1-x}Fe_x$* , J. Alloy. Compd., 345 (2002) 280–285.
- [142] M. Khrussanova, E. Grigorova, J.-L. Bobet, M. Khristov, P. Peshev, *Hydrogen sorption properties of the nanocomposites $Mg-Mg_2Ni_{1-x}Co_x$ obtained by mechanical alloying*, J. Alloy. Compd., 365 (2004) 308–313.
- [143] P. Delchev, T. Himitliiska, T. Spassov, *Microstructure and hydriding properties of ball-milled $Mg-10 \text{ at.}\% \text{MmNi}_5$ ($Mm = La, Ce\text{-rich mischmetal}$) composites*, J. Alloy. Compd., 417 (2006) 85–91.
- [144] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Hydrogen storage in mechanically milled $Mg-LaNi_5$ and MgH_2-LaNi_5 composites*, J. Alloy. Compd., 297 (2000) 261–265.
- [145] V. Fuster, G. Urretavizcaya, F.J. Castro, *Characterization of MgH_2 formation by low-energy ball-milling of Mg and $Mg + C$ (graphite) mixtures under H_2 atmosphere*, J. Alloy. Compd., 481 (2009) 673–680.
- [146] Z.L. Lei, Z. Liu, Y.B. Chen, *Cyclic hydrogen storage properties of Mg milled with nickel nano-powders and NiO* , J. Alloy. Compd., 470 (2009) 470–472.
- [147] M. Konarova, A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.Q. Lu, *Porous MgH_2/C composite with fast hydrogen storage kinetics*, Int. J. Hydrogen Energ., 37 (2012) 8370–8378.

- [148] C. Pohlmann, L. Rontzsch, T. Weißgarber, B. Kieback, *Heat and gas transport properties in pelletized hydride graphite - composites for hydrogen storage applications*, Int. J. Hydrogen Energ., 38 (2013) 1685-1691.
- [149] H. Buchner, R. Povel, *The Daimler-Benz hydride vehicle project*, Int. J. Hydrogen Energ., 7 (1982) 259-266.
- [150] A. Chaise, *Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium*, Thèse : Physique des Matériaux, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2008.
- [151] M. Pons, *Transferts de chaleur dans la poudre de LaNi_5 et leur couplage avec la réaction d'hydruration*, Thèse, Université Paris VI, 1991.
- [152] S. Ben Nasrallah, A. Jemni, *Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor*, Int. J. Hydrogen Energ., 22 (1997) 67-76.
- [153] M. Botzung, S. Chaudourne, C Perret, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, P. Marty, *Hydrogen storage using metal hydrides in a stationary cogeneration system WHEC 16*, 13-16 Juin 2006 – Lyon France.
- [154] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olivès and S. Garrier, *Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite*, Int. J. Hydrogen Energ., 34 (2009) 8589–8596.
- [155] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty and D. Fruchart, *Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank*, Int. J. Hydrogen Energ., 35 (2010) 6311–6322.
- [156] F. Nony, L. Briottet, O. Gillia, F. Lefebvre-Joud, *Matériaux de la filière hydrogène - Stockage et transport*, techniques de l'ingénieur, Avril 2010.
- [157] P. Castello, E. Tzimas, P. Moretta, D. Peteves, *Techno-economic assessment of hydrogen transmission and distribution systems in Europe in the medium and long term*, European Commission, Directorate General Joint Research Centre (2005).

Chapitre II

Techniques Expérimentales

II.1. Méthodes de synthèse des composites à base de magnésium

Afin de mener à bien nos projets de recherche, plusieurs méthodes ont été utilisées pour broyer et déformer le magnésium et pour synthétiser des matériaux composites à base de ce métal et de son hydruure. Dans ce chapitre, une première partie présentera les méthodes de synthèse et mise en forme (*i.e.* frittage) utilisées, en montrant les intérêts de chaque méthode. Puis une deuxième partie portera sur les techniques de caractérisation qui ont servi à l'étude des propriétés des matériaux obtenus.

II.1.1. Le broyage mécanique (mécanosynthèse)

II.1.1.1. Description de la méthode

La mécanosynthèse consiste à former un alliage métallique à partir d'éléments purs sous forme de poudre ou de minimiser la taille des particules grâce à l'apport d'une énergie mécanique (dans ce dernier cas, on parle souvent de broyage énergétique plutôt que de mécanosynthèse).

Le type de broyeur utilisé dans ces travaux de thèse, surtout pour la synthèse de l'hydruure de magnésium nanostructuré et de composite à base de magnésium, est un broyeur planétaire (type RETSCH PM100 au LCPM et Fritsch Pulverisette ® 5 à l'ICMCB) présentés tous les deux en figure II.1.



Fig.II.1.a. Broyeur planétaire type RETSCH PM100 utilisé au LCPM (Liban).



Fig.II.1.b. Broyeur planétaire type FRITSCH pulverisette 5 utilisé à l'ICMCB (France).

La poudre à broyer est placée avec des billes dans un container et ce dernier sera fixé à l'intérieur de la machine. Dans ce type de broyeur, les jarres tournent en sens opposé au plateau sur lequel elles se trouvent (figure II.2). Cette double rotation engendre deux forces (\vec{f} et \vec{F}) dont la résultante est alternativement centrifuge ou centripète. Quand leur résultante est centrifuge, les billes restent collées aux parois du container (en rotation et en glissement sur celles-ci) et la poudre est soumise à des frictions entre les billes et les parois, ce qui tend à souder les grains. Lorsque la résultante est centripète, les billes quittent la paroi et entrent en collisions entre elles ou avec la paroi opposée ; la poudre est alors soumise à des chocs billes/billes et billes/parois, ce qui peut créer des fractures au sein des grains. On parle alors d'un procédé fracture/soudure idéal pour synthétiser des matériaux nanostructurés.

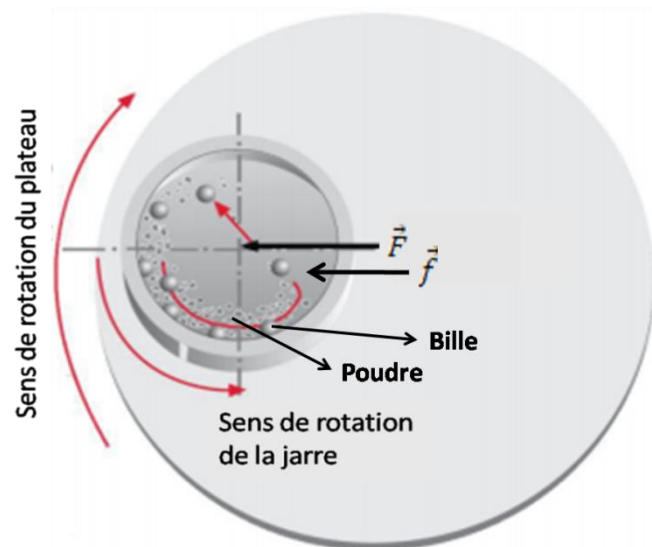


Fig. II.2. Schéma du principe de fonctionnement du broyage planétaire.

L'énergie mise en jeu lors du broyage dépend de nombreux paramètres :

- Vitesse de rotation du disque : plus elle augmente plus l'énergie augmente,
- Rapport masse échantillon / masse billes (variant de 1/6 à 1/26),
- Volume libre à l'intérieur de la jarre,
- Temps de broyage,
- Nature des billes,
- ...

Les jarres de broyage utilisées sont en acier inoxydable et permettent, par un système de vannes, de contrôler l'atmosphère de broyage (argon, hydrogène). Les billes utilisées sont également en acier, avec un diamètre de 10 mm (soit une masse unitaire de 4 g). La quantité

de poudre placée dans la jarre a été fixée à 8 g, avec un rapport masse de l'échantillon/masse des billes 1/17 (ce qui correspond à 34 billes).

II.1.1.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux

Les cinétiques d'absorption-désorption de l'hydrogène dans le cas du magnésium peuvent être améliorées par broyage mécanique [1-3]. Lors du broyage, la taille des particules diminue. Les surfaces irrégulières et les nanocristallites de Mg formées ont un effet bénéfique important sur les cinétiques de réaction avec l'hydrogène [1].

Le broyage sous atmosphère réactive (RMG – Reactive Mechanical Grinding) permet la réaction chimique entre un solide (une poudre) et un gaz. On a utilisé le broyage sous atmosphère d'hydrogène pour faciliter la formation d'hydrure de magnésium [4]. Le broyage ne conduit à aucune perte de magnésium par vaporisation (réaction à l'état solide) ou de grosse perte par oxydation (broyage sous atmosphère contrôlée). Il permet d'obtenir de grandes quantités d'échantillon à moindre coût. Par contre, l'un des défauts majeurs de ce mode de synthèse peut être la pollution (par le fer) de l'échantillon induite par la jarre et par les billes. Toutefois, ce phénomène n'est que peu observé dans le cas du magnésium en raison de sa grande ductilité.

II.1.2. Le laminage

II.1.2.1. Description de la méthode

Le laminage est une opération de mise en forme par déformation plastique, destinée à réduire la section d'un produit, par passage entre deux ou plusieurs outils tournant autour de leur axe ; c'est la rotation des outils qui entraîne le produit par l'intermédiaire du frottement (figure II.3).

Le laminage est généralement utilisé pour modifier la microstructure des matériaux, il est également utilisé comme voie de synthèse de composites [5].

Il est principalement appliqué sur des éléments massifs. Toutefois, depuis quelques années il est également appliqué sur des poudres. Dans ce cas, les poudres sont placées entre deux plaques d'acier inox. L'ensemble est ensuite laminé sous air entre deux rouleaux de 75 mm de diamètre. Après chaque passage, l'échantillon (devenu feuille) est replié sur lui-même pour permettre l'obtention d'une bonne homogénéité. L'énergie mise en jeu dépend du nombre de passage et de l'écartement entre les deux rouleaux (qui correspond à l'épaisseur des 2 plaques en acier et le reste pour l'épaisseur de l'échantillon). Les plaques sont en acier inoxydable type 316L et d'épaisseur 1mm chacune. La réduction d'épaisseur est donc de l'ordre de 5%.

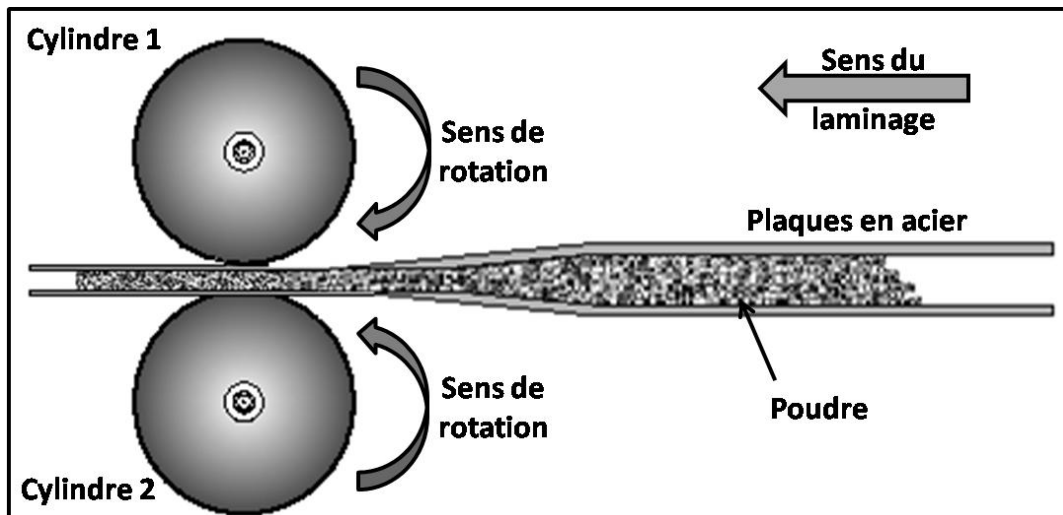


Fig.II.3. Schéma du principe du laminage.

II.1.2.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux

Comme la mécanosynthèse, le laminage permet l'obtention d'une masse importante d'échantillon à faible coût et d'une façon plus rapide encore (méthode plus adaptée à l'échelle industrielle). Cependant, pour notre étude, cette méthode a principalement été utilisée pour modifier la microstructure des hydrures de magnésium et de titane et ainsi améliorer leurs propriétés de sorption d'hydrogène. De plus, le laminage a été utilisé pour insérer des éléments comme le carbone sous forme de fibres à l'intérieur de la matrice de MgH_2 afin de provoquer une orientation dans le plan de laminage.

II.1.3. L'Equal Channel Angular Pressing (ECAP)

II.1.3.1. Description de la méthode

Le processus de l'ECAP a été introduit par Segal et ses collègues durant les années 70-80 à l'institut de Minsk de l'ancienne Union soviétique [6,7]. Leur objectif était de développer un processus de formage des métaux par cisaillement simple. Cependant, bien que l'objectif ait été atteint avec succès, le développement précoce de l'opération de pressage n'a reçu qu'une attention limitée dans la communauté scientifique. Cette situation a changé dans les années 1990 lorsque les rapports et les présentations ont commencé à apparaître documentant le potentiel d'utilisation de l'ECAP pour produire des métaux ultrafins et submicroniques ayant des propriétés nouvelles et uniques [8-11].

L'ECAP est une technique de déformation plastique sévère (comme le laminage). Elle peut être appliquée pour produire des matériaux microstructuraux (*Ultrafine-Grained materials* UFG), qui peuvent être utilisés dans une large gamme d'applications. En plus l'ECAP peut être appliqué sur des alliages intermétalliques et des composites à matrice métallique.

L'échantillon est inséré manuellement dans un canal d'entrée, pressé et déformé par cisaillement simple en le déplaçant à travers une intersection (figure II.4).

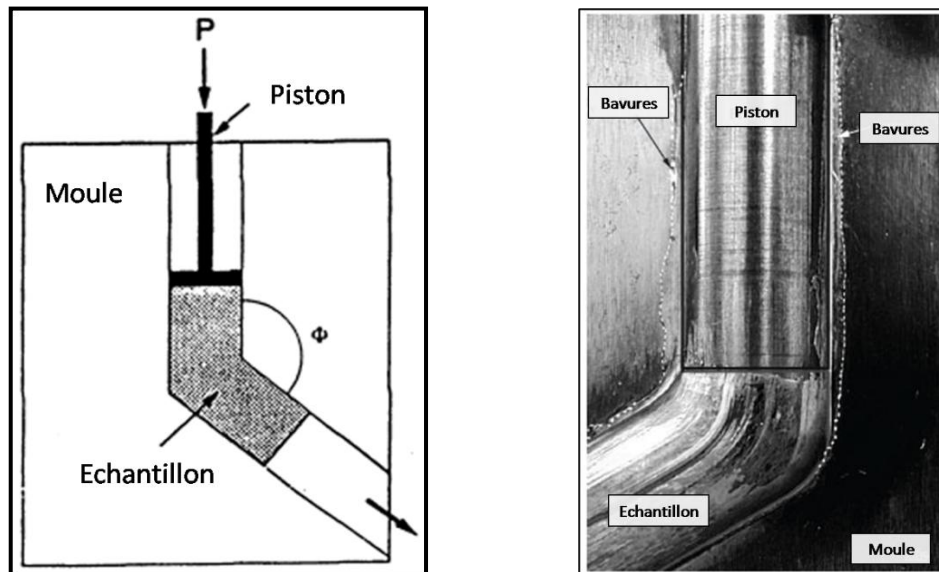


Fig. II.4. Schéma de principe de l'ECAP.

Il n'y a pas de consensus en ce qui concerne les dimensions du canal de sortie. Certains concepteurs préfèrent réduire sa section transversale de manière à exercer une certaine pression sur l'échantillon. D'autres préfèrent l'agrandir de manière à réduire le frottement de la paroi et par conséquent la charge de pression. Il est également possible d'exercer une contre pression (back pressure) à l'aide d'un piston placé à l'autre extrémité du canal. L'ECAP peut se faire sous atmosphère contrôlée (à condition de placer l'appareillage dans une boîte à gants) et en température (par chauffage du moule).

II.1.3.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux

L'une des méthodes les plus prometteuses pour accroître la ductilité et la résistance du Mg est d'affiner sa microstructure [12]. L'ECAP permet d'obtenir des tailles de grains allant de 200 à 300 nanomètres qui sont généralement équiaxes. Par exemple pour du cuivre pur après 12 passages, la taille des grains est de l'ordre de 210 nanomètres. De plus, on distingue trois familles de taille de grains :

- < 100 nm (ne contenant quasiment pas de dislocation)
- De taille intermédiaire (la densité de dislocations augmente dans le grain déformé)
- Grandes grains de 400-500 nm avec une tendance à former des sous-grains (réarrangements des dislocations en sous-joint de grain)

D'autre part, nous avons voulu tester l'effet de cette technique de déformation plastique sévère sur la déstabilisation du MgH_2 et du TiH_2 et donc sur la réduction de leur température de sorption et de leur énergie d'activation [13-15].

II.1.4. Le coulage en bande (tape casting)

II.1.4.1. Description de la méthode

Ce procédé permet d'obtenir des films minces [16] d'épaisseur variables (25 μm à 1mm) et d'élaborer facilement des structures multicouches à gradient de microstructure [17]. La plupart des applications de cette technologie se réfère à l'industrie céramique, et très peu de travaux ont été publiés dans la littérature concernant la préparation de rubans de non-oxydes [18].

Fondamentalement, le coulage en bande implique la dispersion des poudres dans un milieu liquide, suivie par l'addition de liants organiques et de plastifiants pour accroître la résistance et la souplesse des bandes après le coulage et le séchage [19-21].

La mise en forme par coulage en bande passe par une première étape de mise en suspension de la poudre dans un solvant organique en présence d'un dispersant. L'état de dispersion de la poudre va conditionner la densité à cru de la bande et la microstructure finale. Un liant et un plastifiant sont ensuite ajoutés afin de conférer à la bande séchée une bonne cohésion et une flexibilité suffisante. Un rapport liant/plastifiant faible est favorable (i) à un réarrangement élevé des particules lors de l'évaporation du solvant et (ii) à une densité à cru élevée de la bande [22]. Le choix des composés organiques introduits dans la suspension dépend en grande partie de la nature du solvant et de la poudre. La répartition granulométrique de la poudre influence également l'arrangement des particules lors du séchage et par conséquent le retrait au frittage.

La qualité de la suspension dépend de l'ordre d'introduction des différents constituants ainsi que des phases d'homogénéisation, car l'adsorption du dispersant sur la poudre peut être en concurrence avec celle du liant. La préparation de la suspension se fait alors en deux étapes, une première étape de désagglomération/dispersion de la poudre dans le solvant seul avec l'aide d'un dispersant et une deuxième avec l'ajout du liant et du plastifiant.

Le coulage consiste à déposer la suspension sur un support fixe à l'aide d'un sabot de coulage (Figure II-5) [17, 23]. Ce procédé nécessite que la suspension présente un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant. Ce comportement se traduit par une diminution de la viscosité lorsque la suspension est cisailée par les couteaux de coulage et une augmentation

de la viscosité juste après le coulage (cisaillement nul). De cette façon, la bande obtenue peut être de faible épaisseur avec un arrangement des grains homogène dans son épaisseur. La sédimentation juste après le coulage est en effet réduite grâce à la viscosité élevée de la suspension au repos.

Le séchage de la bande coulée est également un paramètre important à contrôler pour la qualité de la bande finale. Un séchage trop rapide peut entraîner des fissurations dans la bande. Le séchage est alors effectué sous une atmosphère saturée en solvant afin de réduire le gradient de concentration en solvant entre l'atmosphère et la surface de la bande au début de l'évaporation.

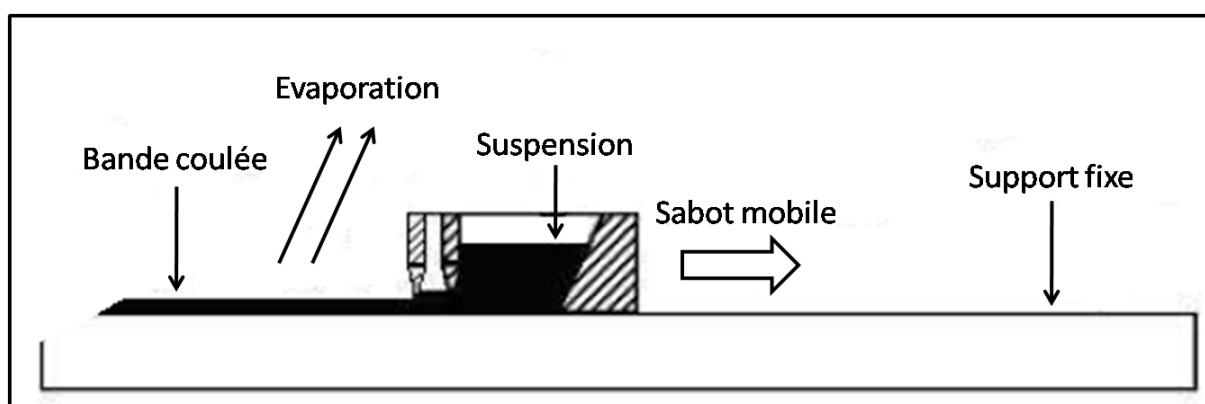


Fig.II.5. Représentation schématique du dispositif de coulage en bande.

L'épaisseur de la bande est conditionnée par la vitesse de déplacement du sabot, la hauteur (h) entre le couteau et le support fixe, et bien sûr, par la rhéologie de la suspension.

Les bandes sont coulées sur un film mylar ® siliconé afin de faciliter le décollement après séchage. Nos bandes sèches obtenues ont une épaisseur d'environ 1 mm.

Des disques de 6 et de 10 mm de diamètre (suivant le diamètre des pastilles formées ultérieurement) sont poinçonnés dans les bandes séchées avec un emporte-pièce, puis empilés selon l'architecture finale désirée avant d'être thermo-compressés. La température de thermo-compression doit être suffisamment élevée, notamment au dessus de la température de transition vitreuse (T_g) de la phase organique, mais ne doit pas provoquer le départ ou la détérioration des constituants organiques. Le déplacement des particules et la relaxation des contraintes de séchage est alors possible dans une matrice organique ductile.

Le frittage des membranes est précédé d'une étape de déliantage, destinée à éliminer par pyrolyse les composés organiques (liant, dispersant et plastifiant) introduits lors de la mise en

forme. L'émission de gaz, résultant de la pyrolyse des composés organiques peut mener à une surpression dans le matériau, et ainsi à sa pulvérisation. Il est donc nécessaire d'appliquer une rampe de montée en température très lente ($< 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) afin d'évacuer progressivement les espèces volatiles issues de la dégradation des composés organiques. Les liants et les plastifiants utilisés sont complètement dégradés dès 250°C .

II.1.4.2. Intérêts de la méthode pour nos travaux

Concernant notre travail, le coulage en bande peut être efficace pour l'orientation des fibres de carbone à l'intérieur de la matrice d'hydruure de magnésium. Dans notre cas, la manipulation d'un hydruure et la grande sensibilité du magnésium vis-à-vis l'air et l'eau compliquaient de manière considérable notre démarche. Le choix du solvant (*e.g.* 1,2 propanediol) et des plastifiants (*e.g.* PMMA et CP213) a été fait de façon à ce qu'ils n'entrent ni en réaction avec notre hydruure (*e.g.* MgH_2) ni avec le renfort (*e.g.* fibres de carbone). De plus, leurs quantités ont été optimisées de façon à obtenir un mélange (barbotine) plus ou moins visqueux. Une autre propriété qui a été prise en considération est que ces additifs doivent être éliminés lors de l'étape de déliantage qui doit être effectuée à une température inférieure à celle de la décomposition de l'hydruure.

II.1.5. Le frittage

II.1.5.1. Le frittage libre et contraint

Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins de l'un de ses constituants. C'est l'une des opérations les plus délicates et souvent la plus coûteuse lors de la préparation des matériaux. Au cours du cycle thermique, la microstructure est générée par transport de matière entre grains, et ceci afin de minimiser les excès d'énergies d'interfaces. Cette consolidation s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité. Ceci se manifeste de façon macroscopique par un retrait par rapport à la pièce "crue" [24, 25].

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface E , s'écrit en fonction de la tension de surface solide/vapeur, γ_{sv} , de la tension de surface solide/solide, γ_{ss} , et de leurs aires respectives A_{sv} et A_{ss} :

$$E = A_{sv} \cdot \gamma_{sv} + A_{ss} \cdot \gamma_{ss} \quad (\text{II.1})$$

Prenons le cas simple d'un système de disques arrangés sur un réseau carré, où la tension de surface solide/solide est plus faible que la tension de surface solide/vapeur. Sur l'état initial

(cru), les aires des interfaces solide/solide (joints de grains) sont très faibles alors que les surfaces solide/vapeur sont considérables (figure II.6).

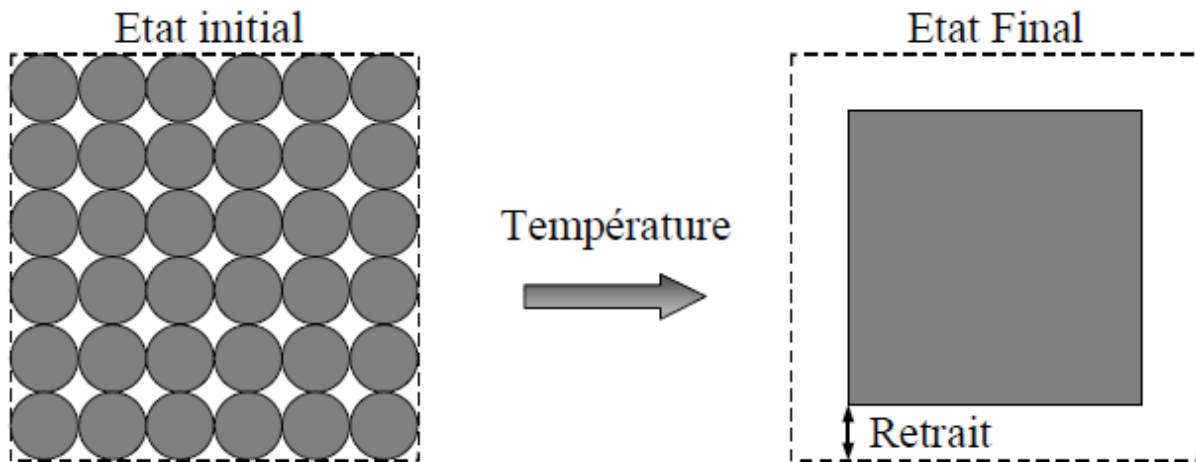


Fig.II.6. Représentation schématique du procédé de frittage.

Sous l'action de la température, la matière peut se déplacer. Les interfaces solide/solide augmentent et au contraire, les interfaces solide/vapeur diminuent. La diminution d'énergie induite par la diminution des surfaces solide/vapeur étant plus importante que l'augmentation de l'énergie solide/solide, l'énergie de surface totale E , diminue. L'état final stable est atteint lorsque l'énergie de surface est minimisée (à volume constant).

Le terme frittage libre s'emploie lorsqu'une poudre fritte naturellement sans qu'aucune sollicitation interne ou externe ne vienne perturber le retrait. Normalement la température de frittage est fixée entre 60 et 80% de la température de fusion du matériau. Le frittage contraint fait référence à un processus durant lequel l'évolution du frittage d'un matériau est modifiée par une contrainte qu'elle soit externe au matériau, comme dans le cas du frittage sous charge, ou interne comme la présence d'inclusions denses. Ce type de frittage concerne notamment l'industrie de la micro-électronique pour la fabrication de matériaux multicouches céramique/métal (diélectriques).

II.1.5.2. Le frittage flash (Spark Plasma Sintering)

Le frittage flash ou SPS peut être décrit comme une technique impliquant l'application simultanée d'un courant électrique continu pulsé et d'une pression uniaxiale dans le but de densifier, consolider des poudres et de mettre en forme des produits spécifiques avec les configurations et densités souhaitées. Le courant et la pression peuvent être ajustés automatiquement par un contrôleur suivant un cycle de pression et de température prédéfini.

D'un point de vue pratique, les poudres sont introduites dans une matrice conductrice, généralement en graphite (mais elle peut également être en acier, WC, SiC,...), qui est

positionnée entre deux électrodes sous une pression uniaxiale (Figure II.7.a-b). Le frittage peut être effectué sous vide, sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène) voire oxydante mais dans ce dernier cas les matrices en graphite et en WC sont à proscrire. Pour faciliter le démoulage des produits et améliorer les contacts électriques entre les pistons et les matrices, l'intérieur des matrices est recouvert de couches de papyex® MERSEN (graphite flexible) jetables. Après le démoulage, les pastilles sont polies pour retirer le papyex® accroché.

Un thermocouple de type K positionné dans un trou présent au milieu de la matrice sert à mesurer la température (Figure II.7.b). Un pyromètre optique est utilisé pour des températures dépassant les 600°C.

Un système de refroidissement des électrodes par circulation d'eau permet d'éviter une surchauffe suite au passage du courant (Figure II.7.c).

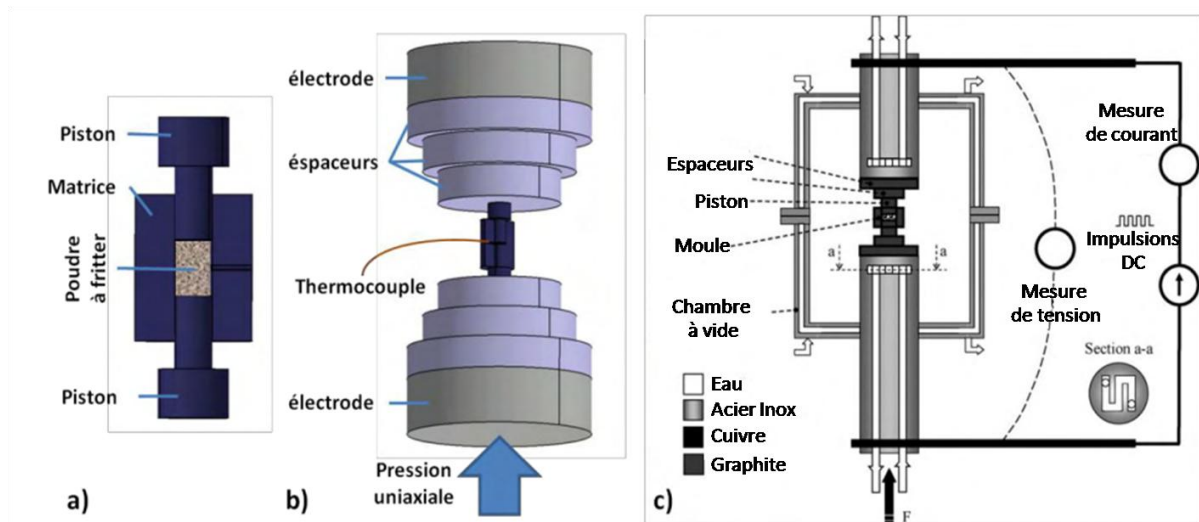


Fig.II.7. a) et b) Schéma de positionnement de l'échantillon, c) Représentation schématique du principe du SPS [26]

La montée en température se fait par l'application d'un courant continu pulsé à travers les matrices conductrices et la poudre à densifier (si cette dernière est conductrice) [27].

Les matériaux conducteurs sont chauffés à la fois par effet joule et par transfert de chaleur depuis la matrice, les pistons et les électrodes. Dans le cas des poudres isolantes, seul ce transfert existe.

L'utilisation de moule en graphite induit des limites de pression de 100 MPa à chaud. Il procure un environnement réducteur à l'échantillon et permet de faire des mises en forme à des températures allant jusqu'à 2000°C (sous atmosphère non oxydante).

La différence entre le SPS et le pressage à chaud (hot pressing HP) réside essentiellement dans le transfert de chaleur. Dans le cas du HP, la matrice contenant l'échantillon est chauffée

par le rayonnement du four l'entourant, les éléments externes de chauffage et la convection des gaz inertes présents dans l'enceinte. L'échantillon est donc chauffé par conduction et rayonnement. Une grande quantité de la chaleur est perdue, ce qui fait que la montée en température est relativement lente. Au contraire, par SPS, le fait de produire la chaleur au cœur de l'échantillon par le passage d'un courant pulsé avec des temps de pulses de quelques centaines de millisecondes permet une montée et une descente en température beaucoup plus rapide. Les vitesses de montée en température peuvent atteindre $600^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et dépendent de la géométrie de l'échantillon, de la matrice, des propriétés de l'échantillon, de sa taille et de l'appareil utilisé. Cependant l'application de forts courants passant à travers la matrice et l'échantillon en des temps courts par SPS peut générer des surtensions à l'origine d'échauffements locaux pouvant aller jusqu'à la fusion. Ces effets peuvent être accentués par les formes complexes des pièces à fritter, c'est pourquoi la plupart des échantillons mis en forme jusqu'à présent sont cylindriques ou parallélépipédiques. Récemment, des simulations par la méthode des éléments finis ont permis de déterminer la forme des gradients de pressions et de températures dans les échantillons, la matrice et les espaceurs [28].

Cette rapidité de montée en température couplée à une pression permet de réduire considérablement les temps et les températures nécessaires au frittage comparés aux voies de frittage conventionnelles [29]. Le processus est d'autant plus intéressant que les poudres sont de tailles nanométriques. En effet, par SPS, le grossissement des grains est minimisé et la microstructure initiale quasi conservée.

Les différentes appellations pour des techniques relativement proches sont associées à l'existence de plusieurs suppositions sur les mécanismes mis en jeu. Le SPS n'échappe pas à cela et ses mécanismes permettant un frittage ou une réactivité accéléré(e) sont sujets aux débats entre 3 différentes interprétations :

- (i) L'existence d'arcs électriques ou plasmas, formés entre les grains sous pression, faciliterait la diffusion de matière en activant fortement la surface des grains durant le traitement thermique [30]. Selon Omori, la surface des grains serait activée par le nettoyage de la couche d'oxyde pouvant recouvrir les particules métalliques et la suppression des impuretés. Pour le moment, il n'y a aucune preuve de l'existence de plasma [31, 32]. Ce mécanisme ne permet cependant pas d'expliquer les résultats prometteurs obtenus sur les céramiques isolantes.
- (ii) Un second mécanisme proposé par Munir et al. [33] met en avant que seule l'application d'un champ électrique générant une électromigration serait à l'origine des densifications plus rapides par SPS.

(iii) Une troisième hypothèse est reportée, expliquant que cette technique n'apporte rien de nouveau par rapport aux frittages sous charge conventionnels mis à part des montées en températures plus rapides. Les températures de frittage plus basses s'expliqueraient par des mesures de température effectuées à la surface des matrices (thermocouple ou pyromètre optique) et non au cœur de l'échantillon présumé plus chaud [34].

II.2. Caractérisation physico-chimique

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Tous les échantillons et les matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X après synthèse. Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence les éléments et les phases en présence dans un échantillon et de déterminer les paramètres structuraux.

II.2.1.1. Appareillage et méthode

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert de type PW1820 (ICMCB) ou Brucker D8 (Plateforme Hadath). Le diffractomètre utilise un montage θ - θ en géométrie Bragg-Brentano. Les rayons X sont produits par l'interaction entre un faisceau d'électrons fourni par un filament de tungstène chauffé et une cible appelée communément anticathode (Cu, Co, Cr, Mo, ...). L'arrachement des électrons de la cible métallique s'accompagne d'une désexcitation radiative. Toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha1}=1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha2}=1,5443 \text{ \AA}$). L'acquisition des données du diffractogramme se fait entre 8° et 80° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ (en 2θ) et un temps d'acquisition de 30s/pas.

Les poudres sont placées sur des porte-échantillons en aluminium ou en PVC.

II.2.1.2. Principe de la mesure

Soit une base de trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Le groupe de translation engendré par l'opération (a,b,c) est l'ensemble des translations définies par les vecteurs : $\vec{t} = u.\vec{a} + v.\vec{b} + w.\vec{c}$ où u , v et w sont des entiers. En menant tous ces vecteurs t depuis une origine commune 0, leurs extrémités constituent un réseau tridimensionnel de points. En cristallographie, ces points sont appelés «nœuds». A toute structure périodique peut être associé un réseau de nœuds tel que tout vecteur joignant deux nœuds est un vecteur de translation de la structure. Par trois nœuds non colinéaires passe un plan réticulaire. L'ensemble des nœuds se répartit alors dans une famille de plans parallèles équidistants d'une distance inter-réticulaire notée « d ». Chaque

famille de plans réticulaires est identifiée par les indices de Miller, notés (hkl) . Le principe de la mesure repose sur le phénomène d'interférence constructive, qui apparaît lorsque deux plans réticulaires consécutifs d'une même famille réfléchissent les rayons et que la différence de marche est égale à un nombre de fois entier leur longueur d'onde (loi de Bragg) :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (II.2)$$

où : d_{hkl} est la distance inter-réticulaire (entre deux plans de la même famille (hkl)), θ_{hkl} l'angle d'incidence entre le faisceau de rayons X incident et le plan atomique considéré, λ la longueur d'onde et n (un entier naturel) l'ordre de la réflexion.

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données *Powder Diffraction File* (anciennement Joint Committee of Powder Diffraction Society). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.

Le diffractogramme RX donne les renseignements suivants sur la phase identifiée :

- La position des raies ($2\theta_{hkl}$ ou d_{hkl}) donne les valeurs des paramètres de maille de la structure.
- L'intensité des pics de diffraction renseigne sur la position des atomes dans la structure. La modélisation de l'intensité de ces pics se fait généralement par affinement Rietveld.
- La largeur des pics renseigne sur la cristallinité de la phase et le taux de microcontraintes (e.g. Loi de Scherrer-Laue, Warren-Averbach ou Williamson-Hall).

Le logiciel EVA a été utilisé pour traiter les données et les résultats.

II.2.2. Granulométrie Laser

La granulométrie consiste à étudier la distribution de la taille des particules présentes au sein d'un échantillon sec (poudre) ou liquide (émulsions, suspensions,...)

La majorité des méthodes de mesure de taille des particules (comptage, sédimentation, séparation,...) suppose que les particules sont sphériques. La taille d'une particule sphérique

est définie par son diamètre. Il est important de noter que les poudres qui ont subi un broyage mécanique ne contiennent que des particules sphériques.

Notre étude a été effectuée à l'aide d'un granulomètre Laser de type Mastersizer 2000S (figure II.8.a). Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule (figure II.8.b).

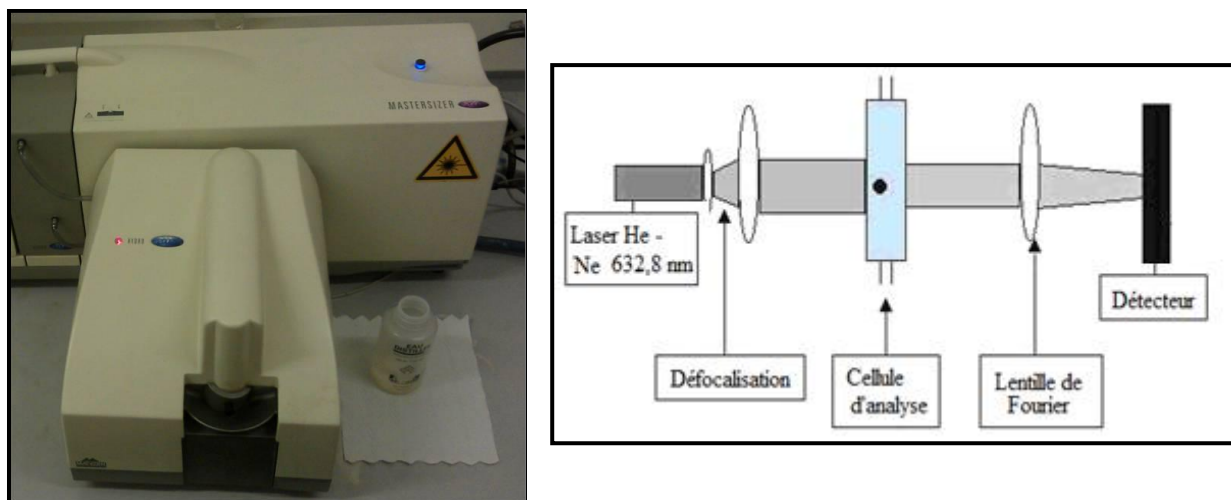


Fig.II.8. a) Le granulomètre Laser utilisé à l'ICMCB ; b) Schéma du principe de la granulométrie Laser.

Les particules passent devant un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille (angle de diffraction d'autant plus importante que les particules sont plus petites). La lumière diffractée est recueillie par un détecteur multiéléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique appropriés (théorie de Mie). Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre de la sphère de volume équivalent) qui est transformable en courbe en nombre (toujours en faisant l'hypothèse « particules sphériques »). Ce type de granulométrie offre aussi la possibilité de travailler en voie solide mais pour une gamme de mesure entre 100 nm et 1 mm.

En plus, il est possible de générer in situ des ultrasons qui peuvent casser les agglomérations formées dans la poudre afin d'obtenir des résultats plus proches de la réalité.

II.2.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Les mesures BET ont été effectuées avec un appareil Quantachrome Autosorb-1, à l'ICMCB (figure II.9).



Fig.II.9. La machine BET utilisée à l'ICMCB.

La température de dégazage sous vide des échantillons a été fixée à 150°C, avec une durée minimale de dégazage de 10h.

La mesure de surface est basée sur la théorie BET, développée par Brunauer, Emmett et Teller [35] et basée sur la théorie de Langmuir [36] (décrivant l'adsorption monomoléculaire).

L'adsorption est un phénomène de surface, qui se produit lorsqu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide est l'adsorbable. La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

On peut définir deux types d'adsorption en fonction des interactions. Nous ne nous intéresserons pas à l'adsorption chimique (chimisorption) qui modifie les propriétés du solide mais uniquement à l'adsorption physique (physisorption) qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz réels et de la condensation des vapeurs et qui ne change donc pas les propriétés du matériau étudié.

En pratique, les matériaux sont caractérisés après l'adsorption de N₂ à sa température normale de liquéfaction (77,4K). Les isothermes d'adsorption physique obtenues expérimentalement sont représentées sous forme graphique par la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre P/P_0 (le rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression de vapeur saturante). Les 6 types d'isothermes sont :

Type I: physisorption monomoléculaire → matériaux mésoporeux ;

Type II: physisorption monomoléculaire → matériaux non poreux ou macroporeux ;

Type III, type V: rares, différents des types II et IV aux faibles pressions, à cause des faibles interactions adsorbant/adsorbable (*e.g.* cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe).

Type IV: physisorption multimoléculaire → matériaux mésoporeux dans lesquels a lieu une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis entre la désorption et l'adsorption.

Type VI: cas de l'adsorption par des surfaces sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Les principales hypothèses considérées dans la théorie BET :

- i) la surface de l'adsorbant peut être recouverte de 1, 2, ..., i couches d'adsorbable (adsorption multimoléculaire)
- ii) à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption E_2 est égale à l'énergie de liquéfaction E_L .
- iii) il n'y a qu'un seul type de site d'adsorption indépendant et il y a absence d'interactions entre les molécules adsorbées (hypothèses de base de Langmuir).

Pour des rapports $P/P_0 < 0,35$, on peut décrire l'adsorption multimoléculaire par l'équation transformée de BET:

$$\frac{P/P_0}{n^a(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (II.3)$$

avec : n^a la quantité adsorbée ;

n_m^a la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire ;

C est une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_L , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz R selon la relation :

$$C = \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{R.T}\right] \quad (II.4)$$

La surface spécifique a peut alors être déterminée par la méthode BET. Lorsque la surface A du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, la valeur de celle-ci se calcule facilement si l'on connaît :

n_m^a la quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire ;

σ_m l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire (pour le diazote, $\sigma_m = 0,16257 \text{ nm}^2$).

On peut alors écrire :

$$a = \frac{A}{m^s} = \left(\frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \cdot \sigma_m \quad (II.5)$$

avec : m^s masse de l'adsorbant,

N_A constante d'Avogadro.

II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure II.10.a illustre le schéma du principe d'un MEB: un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

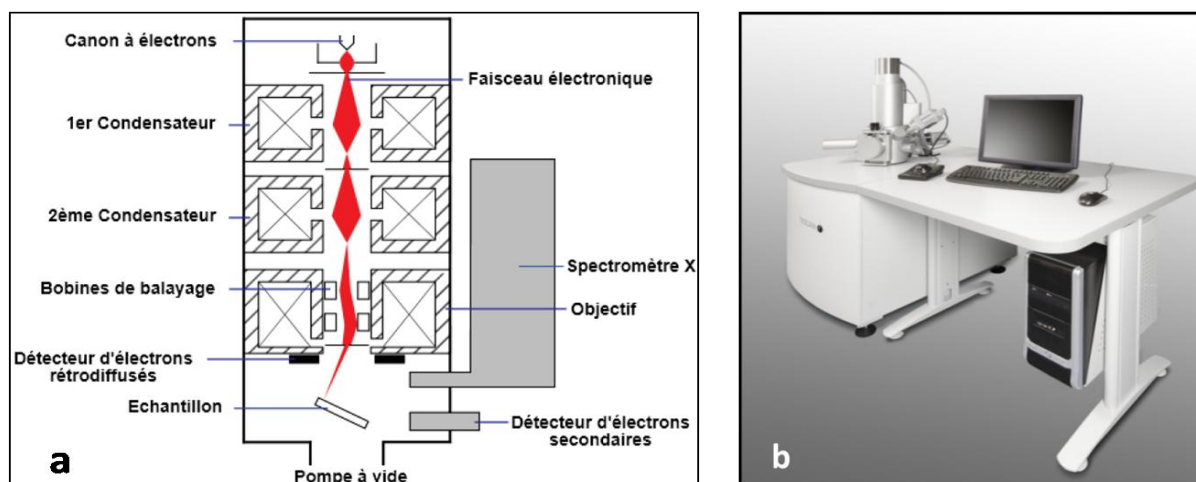


Fig.II.10. a) Schéma du principe du MEB ; b) MEB TESCAN VEGA3 SB utilisée à l'ICMCB.

Le microscope utilisé à l'ICMCB est un TESCAN VEGA3 SB à canon d'électrons à émission de champ - FEG (Field Emission Gun) (figure II.10.b), avec une résolution de 1,2 nm et un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur le support à l'aide de collant carbone et les mesures sont faites sous un vide secondaire.

Les échantillons non-conducteurs ont été métallisés avec une fine couche d'or.

II.2.5. Calorimétrie différentielle à balayage

II.2.5.1. Principe de la mesure

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ; DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les différences d'énergie entre une référence et un échantillon chauffé avec une rampe de température contrôlée. La différence d'énergie quantifiée renseigne sur les températures auxquelles l'événement thermique (cristallisation, fusion,...) a lieu et sur l'énergie du phénomène (enthalpie de fusion, de cristallisation, de formation,...).

II.2.5.2. Appareillage

Les mesures ont été réalisées sur un appareil DSC Sensys 600 SETARAM (figure II.11). Cet appareillage utilise la méthode des flux de chaleur qui consiste à placer l'échantillon et la référence dans un même four et de suivre les différences de flux de chaleur entre les deux.

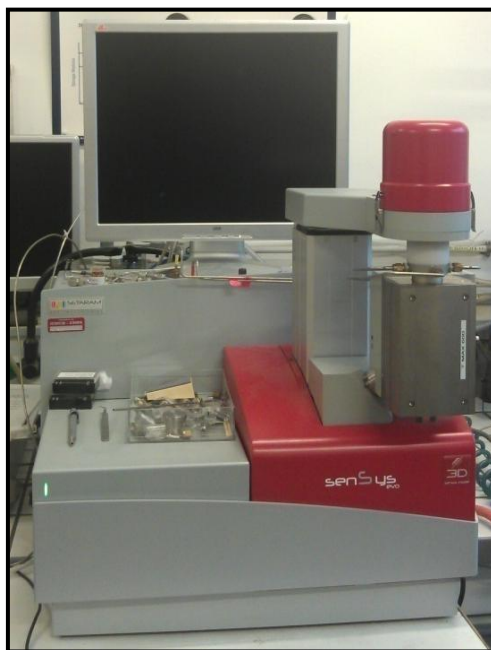


Fig.II.11. La machine DSC Sensys 600 SETARAM utilisée à l'ICMCB.

Il possède un capteur 3D qui permet une meilleure résolution (par rapport au ancien capteur 2D). La gamme de température accessible s'échelonne de 20°C à 600°C. Différents gaz (et notamment de l'hydrogène) peuvent être utilisés pour la mesure avec des pressions allant de 0,1 à 250 bars. Une particularité de cet appareillage est son pouvoir de suivre les réactions d'hydruration et de quantifier l'énergie mise en jeu lors de la formation d'hydrure.

II.2.6. Mesures des propriétés de sorption de l'hydrogène

Les cinétiques d'absorption-désorption d'hydrogène ont été mesurées à l'aide d'un banc d'hydruration, type Sieverts au LCPM (montage mis en place et optimisé durant la thèse) et type HERA à l'ICMCB.

Les mesures ont été effectuées sur de petites quantités de poudre (100 à 150 mg). Toutes les poudres ont été stockées et manipulées en boîte à gants sous argon.

Tous les échantillons ont été au préalable activés à une température de 200°C, sous vide dynamique durant 2h. Cette étape d'activation permet d'éliminer les impuretés de surface et d'augmenter la réactivité des matériaux vis à vis l'hydrogène.

II.2.6.1. Banc d'hydruration (pression – température)

Durant la première année de thèse, nous avons installé au sein du laboratoire de chimie physique des matériaux (LCPM) un banc d'hydruration semi-automatique (figure II.12) pour réaliser des tests de sorption (absorption/désorption).

Le système est formé de deux parties, la première connectée au porte échantillon et la seconde reliée à l'entrée des gaz. Ces deux parties sont reliées entre elles par une électrovanne. Cette dernière fonctionne sous l'effet de la différence de pression et peut être pilotée à l'aide d'un programme informatique. Dans chaque partie, il y a un détecteur qui mesure la pression (P_1 « *sample pressure* » et P_2). Le vide est assuré à l'aide d'une pompe primaire.

Ce système est basé sur la méthode volumétrique (méthode de Sieverts), où la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée est calculée à partir de la variation dans le temps de la pression ΔP dans un volume étalon V . Ce système semi-automatisé permet de mesurer avec précision la variation de pression dans un réacteur de volume connu, à température constante. Le nombre n de moles d'hydrogène monoatomique absorbé est calculé par la formule :

$$n_H = 2 \cdot \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T} \quad (II.6)$$

Où R est la constante des gaz parfaits et T la température ambiante (où est placé le volume étalon) et V le volume en condition du gaz réel.

Ce système de mesure ne peut pas tenir compte des éventuelles baisses de pression ayant une cause autre que l'absorption d'hydrogène (fuites de gaz, ...).

Un programme LabView (interface graphique également réalisée au LCPM) permet de tracer les courbes pression-température et de déterminer les cinétiques de réaction.

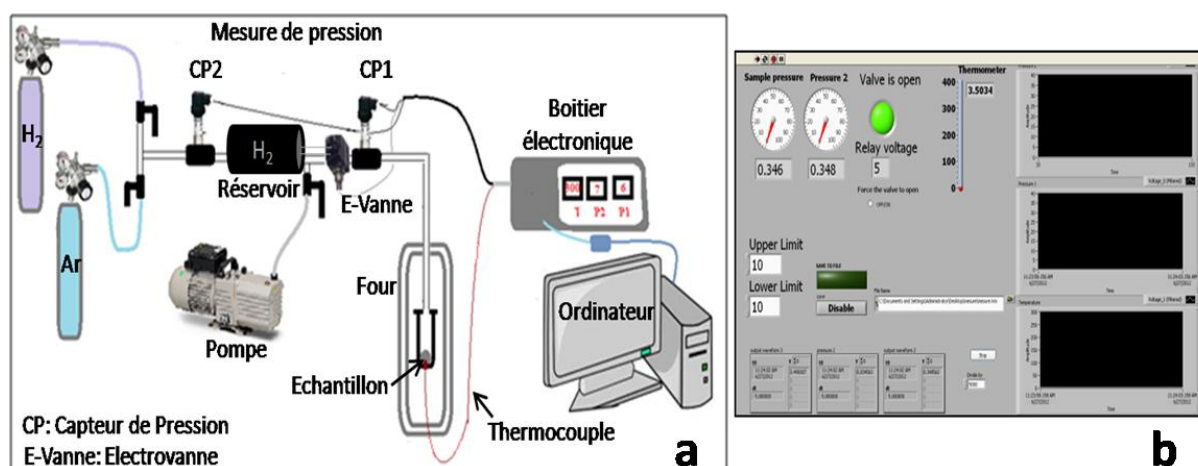


Fig.II.12. a) Schéma du banc d'hydruration développé au LCPM ; b) Le logiciel de pilotage.

Les valeurs des pressions P_1 , P_2 ainsi que de la température sont mesurées automatiquement. On peut contrôler l'ouverture de l'électrovanne par un simple changement des valeurs limites de pression (Upper et Lower Limit).

Ce système permet de mesurer les cinétiques d'absorption de l'hydrogène en maintenant une pression constante (P_{H_2}) au-dessus de l'échantillon tout en mesurant la diminution de la pression d'équilibre dans la partie gauche. Après chaque absorption d'hydrogène par l'échantillon, l'électrovanne s'ouvre permettant la compensation de la quantité absorbée et ramenant la pression à sa valeur initiale. La diminution de la pression dans la partie gauche en fonction du temps permet de calculer le nombre de mole de H₂ absorbée par l'échantillon en fonction du temps.

II.2.6.2. Cycleur automatique HERA® Hydrogen Systems

Le cycleur automatique C2-3000 (HERA® Hydrogen Systems) (figure II.13) est conçu spécialement pour la mesure des propriétés de sorption de l'hydrogène. De façon similaire aux mesures utilisant le principe de Sieverts (où la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée est calculée à partir de la variation dans le temps de la pression dans un volume calibré), le système base son calcul sur la variation de la pression entre un réacteur contenant l'échantillon à analyser et un autre réacteur vide servant de référence. Les deux réacteurs sont de même volume de façon à améliorer encore la précision des mesures.

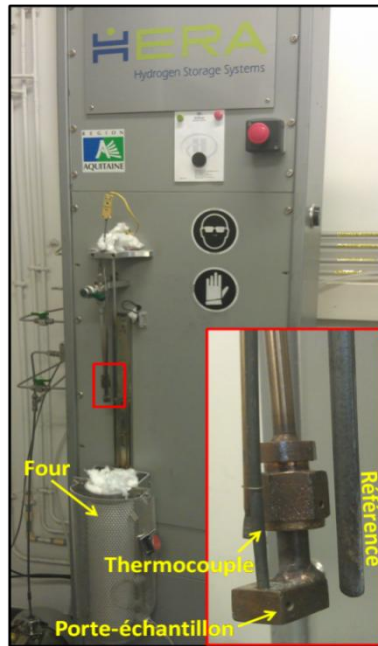


Fig.II.13. Le cycleur automatique HERA utilisé à l'ICMCB.

Cet appareillage entièrement automatisé permet de suivre l'absorption et la désorption des échantillons testés, pour des températures allant de 0°C à 500°C et des pressions d'hydrogène allant de 0,1 à 70 bars. 2 réservoirs de 1000 cc permettent de conserver une pression presque constante (surtout en désorption). Cette méthode présente plusieurs avantages : (i) le réacteur et le réservoir de référence ont le même volume, la baisse de pression due à l'effet géométrique sera donc identique des deux côtés de la jauge de pression différentielle et (ii) les variations de la température du gaz seront les mêmes dans le réacteur et dans la référence. En conséquence, l'absorption ou la désorption de l'hydrogène par l'échantillon ne sera pas « cachée » par ces effets, rendant l'appareillage plus précis, surtout dans le cas des matériaux avec des cinétiques de sorption rapides.

II.2.7. Mesures des propriétés thermiques

L'appareil utilisé à l'ICMCB est le LFA 457 MicroFlash® de NETZSCH (figure II.14) qui est la somme des dernières technologies utilisées dans les systèmes laser flash. Cet instrument compact permet des mesures allant de -125°C à 1100°C utilisant 2 fours différents, interchangeables par l'utilisateur.

La technologie avancée de capteur InfraRouge employée dans ce système permet la mesure de l'augmentation de la température sur la face arrière de l'échantillon à des températures aussi basses que -125°C avec le temps.

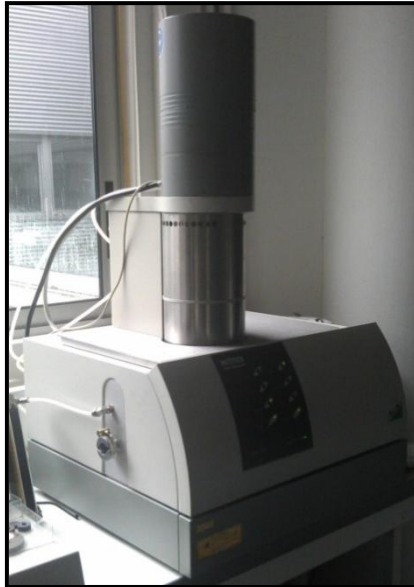


Fig.II.14. La machine de mesure de conductivité thermique utilisée à l'ICMCB.

L'instrument peut mesurer des échantillons allant jusqu'à 25,4 mm de diamètre et différentes atmosphères peuvent être employées.

L'arrangement vertical du porte échantillon, du four et du détecteur simplifie le placement de l'échantillon et, garantie un rapport signal/bruit optimal.

L'un des buts majeurs de mon travail de thèse était l'amélioration de la conductivité thermique de l'hydruure de magnésium (mauvais conducteur) par l'insertion de renforts carbonés (très bon conducteur). Ainsi la conductivité thermique de tous les échantillons (préparés par différentes méthodes de synthèse) a été mesurée.

Références Bibliographiques du Chapitre II

- [1] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni*, J. Alloy. Compd., 289 (1999) 197–206.
- [2] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*, J. Alloy. Compd., 288 (1999) 217–225.
- [3] B. Vigeholm, J. Kjøller, B. Larsen, A.S. Pedersen, *Formation and decomposition of magnesium hydride*, J. Less-Common Met., 89 (1983) 135-144.
- [4] J.-L. Bobet, Bernard Chevalier, B. Darriet, *Effect of reactive mechanical grinding on chemical and hydrogen sorption properties of the Mg+10 wt.% Co mixture*, J. Alloy. Compd., 330–332 (2002) 738–742.
- [5] S.D. Vincent, J. Lang, J. Huot, *Addition of catalysts to magnesium hydride by means of cold rolling*, J. Alloy. Compd., 512 (2012) 290– 295.
- [6] V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskiy, V.I. Kopylov, *Plastic working of metals by simple shear*, Russ. Metall., 1 (1981) 99-105.
- [7] V.M. Segal, USSR, Patent No. 575892, 1977.
- [8] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, *Plastic Deformation of Alloys with Submicro-Grained Structure*, Mater.Sci. Eng. A, 137 (1991) 35-40.
- [9] R.Z. Valiev, N.K. Tsenev, T.G. Langdon, H.D. Merchant, J.G. Morris, M.A. Zaidi (Eds.), *Hot deformation of aluminum alloys*, TMS, Warrendale (PA) (1991) 319.
- [10] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, *Structure and Properties of Ultrafine-Grained Materials Produced by Severe Plastic Deformation*, Mater. Sci. Eng. A, 168 (1993) 141-148.
- [11] R.Z. Valiev, *Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation*, Annales de Chimie. Sciences des Matériaux, 21 (1996) 369-378.
- [12] A. Yamashita, Z. Horita, T.G. Langdon, *Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation*, Mater. Sci. Eng. A, 300 (2001) 142-147.
- [13] M. Kawasaki, A.A. Mendes Filho, V.L. Sordi, M. Ferrante and T.G. Langdon, *Achieving superplastic properties in a Pb-Sn eutectic alloy processed by equal-channel angular pressing*, J. Mater. Sci., 46 (2011) 155-160.
- [14] R.B. Figueiredo and T.G. Langdon, *Principles of grain refinement and superplastic flow in magnesium alloys processed by ECAP*, Mater. Sci. Eng. A, 50 (2009) 105-114.

- [15] G.S. Lima, D.R. Leiva, J. Huot, T. Ishikawa, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, *Hydrogen activation behavior of commercial magnesium processed by different severe plastic deformation routes*, Mater. Sci. Forum, 667-669 (2011) 1047-1052.
- [16] *What is tape casting?* www.drblade.com/history.asp. (consulté le 21-04-2012).
- [17] T. Chartier, P. Boch, *Mécanique et Ingénierie des matériaux, Matériaux et processus céramiques*, Hermès Science Publications, 2001.
- [18] C.A. Gutierrez, R. Moreno, *Tape Casting of Non aqueous Silicon nitride Slips*, J. Eur. Cer. Soc., 20 (2000) 1527–1537.
- [19] Y. Onoda, L. Hench, *Ceramic processing before firing*, Wiley and Son publication (1997).
- [20] M.P. Albano, B. Garrido, *Influence of slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates*, Ceram. Int., 31 (2005) 57–66.
- [21] Z. Jingxian, J. Dongliang, L. Weisensel, P. Greil, *Binary solvent mixture for tape casting TiO₂ sheets*, J. Eur. Cer. Soc., 24 (2004) 147–155.
- [22] F. Guillotin, *Elaboration de membranes conductrices ioniques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène*, Thèse de Doctorat, 2001, Université de Limoges.
- [23] T. Chartier, *The Encyclopedia of advanced materials*, Pergamon, 1994.
- [24] R.M. German, *Sintering theory and practice*, Wiley interscience publication, ed. John Wiley & sons, 1996, New York.
- [25] Bernache-Assolant, *Les mécanismes de densification en phase solide, chimie physique du frittage*, Hermès Science Publications, 1993, 165-222.
- [26] A. Cincotti, A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, *Modeling of SPS apparatus: Temperature, current and strain distribution with no powders*, AIChE Journal, 53 (2007) 703-719.
- [27] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, *Fundamental investigation on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions*, Mater. Sci. Eng. A, 39 (2005) 139-148.
- [28] A. Couret, J.P. Monchoux, L. Durand, H. Jabbar, T. Voisin, *Procédé de fabrication par frittage flash d'une pièce de forme complexe et dispositif pour la mise en forme d'un tel procédé*, french patent submit n°1152761 (submission number: 1000107867), 31 (2011).
- [29] T. Hungría, M. Algueró, A.B. Hungría, A. Castro, *Dense, Fine-Grained Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Ceramics Prepared by the Combination of Mechanosynthesized Nanopowders and Spark Plasma Sintering*, Chem. Mater., 17 (2005) 6205-6212.
- [30] M. Omori, *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*, Mater. Sci. Eng. A, 287 (2000) 183-188.

- [31] G. Aldica, V. Khodash, P. Badica, J.R. Groza, *Electrical conduction in initial field assisted sintering stages*, J. Optoelectron. Adv. M., 9 (2007) 3863-3870.
- [32] X. Song, X. Liu, J. Zhang, *Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering*, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 494-500.
- [33] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*, J. Mater. Sci., 41 (2006) 763-777.
- [34] D.M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E.J. Lavernia, A.K. Mukherjee, *A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering*, Scripta. Mater., 60 (2009) 835-838.
- [35] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, JACS, 60 (1938) 309-319.
- [36] C.N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in practice*, McGraw-Hill: Boston, 1980.

Chapitre III

Travail Expérimental

III.1. Introduction

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique ne sera envisageable que lorsque les problèmes liés à sa production en masse et à son stockage seront résolus. Pour ce dernier problème, les hydrures métalliques sont les mieux adaptés d'un point de vue capacité volumique (~2 fois celle de H_2 liquide et ~3 fois celle de H_2 gazeux sous 700 bars) et sécuritaire [1]. Toutefois, les matériaux disponibles actuellement ne permettent pas d'obtenir des capacités massiques élevées (*e.g.* 1,5% pour $LaNi_5$) ou alors présentent des températures d'utilisation trop élevées (*e.g.* 300°C pour Mg [2-3]). Le développement de nouveaux matériaux intermétalliques ou composites à base de magnésium, utilisables pour le stockage de l'hydrogène, constitue l'une des préoccupations des chercheurs dans le domaine des énergies renouvelables et propres. Les efforts se sont orientés jusqu'à présent soit vers la synthèse de mélanges composites à base de magnésium [4] soit vers la synthèse de nouveaux intermétalliques [5]. Dans le premier cas, les mélanges obtenus sont pulvérulents et nécessitent une mise en forme avant utilisation ce qui diminue d'autant leurs capacités [4-6]. Dans le second cas, les matériaux présentent au mieux des propriétés (capacité et pression d'équilibre) proches de celles des composés AB_5 existants [7].

Le magnésium est un excellent candidat pour le stockage de l'hydrogène en raison de son abondance, de son faible coût et de sa densité gravimétrique élevée (7,6 % m. d'hydrogène). Cependant, sur le plan pratique, il présente des cinétiques de sorption très lentes et une stabilité thermodynamique trop importante impliquant des températures d'utilisation de l'ordre de 300°C [8].

De plus, la faible conductivité de son hydrure (0,3 W/m.K) et la forte exothermicité de la réaction d'hydruration (74 kJ.mol^{-1}) nécessite d'évacuer très rapidement la chaleur pour charger le magnésium en hydrogène dans un temps raisonnable [9]. Augmenter la conductivité thermique de ces matériaux est donc l'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse. Pour cela, nous élaborerons des matériaux composites à matrice magnésium et à renfort de carbone. L'élaboration de matériaux composites à base de MgH_2 activé permettrait d'obtenir des matériaux plus robustes, plus facilement usinables et manipulables.

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Préparation de l'hydrure de magnésium

Le broyage à haute énergie est couramment utilisé pour élaborer l'hydrure de magnésium à partir de Mg commercial (strem chemical, 99.9%) [6]. L'un des avantages de ce procédé est

l'obtention d'un matériau nanostructuré, favorable pour les propriétés de sorption d'hydrogène. Durant le broyage, les particules de matière piégées entre les billes et les parois de l'enceinte de broyage sont successivement fracturées, mélangées et soudées. La microstructure finale et les performances associées dépendent de nombreux paramètres comme la nature des billes, l'atmosphère de broyage et la température. La micro ou nanostructuration de l'hydrure de magnésium influence directement les propriétés de sorption d'hydrogène en facilitant la diffusion de l'hydrogène (*e.g.* en diminuant la longueur des chemins de diffusion). Ainsi, la taille des cristallites, la densité de joints de grains ou encore les microdéformations sont des paramètres qui influencent directement les propriétés futures du matériau.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de l'hydrure de magnésium « MgH_2 » par broyage réactif de magnésium métallique (*i.e.* sous atmosphère d'hydrogène). Afin de limiter la contamination lors du broyage, le remplissage de la jarre a été effectué dans une boîte à gants sous balayage d'argon dans laquelle la teneur en oxygène est inférieure à 30 ppm. 8 g de poudre de magnésium de pureté 99,8% ont été broyés en utilisant un broyeur planétaire avec 34 billes d'acier de diamètre 10 mm (*i.e.* rapport masse de poudres / masse de billes = 1/17). Le broyage est réalisé à 250 tours/min pendant 10 h (cycle de 15 minutes de broyage suivi de 2 minutes de pause) et sous 10 bars d'hydrogène en rechargeant les jarres en H_2 toutes les 30 minutes.

Les premiers résultats (figure III.1. graphe B) montrent clairement que le broyage réactif ne permet pas la conversion totale du magnésium en hydrure ce qui peut être problématique pour la suite de notre étude. Le broyage a permis aussi l'apparition de la phase métastable $\gamma\text{-MgH}_2$, qui peut améliorer les cinétiques d'absorption selon Wu et al [10]. Nous avons donc choisi d'effectuer un traitement thermique complémentaire sous hydrogène afin d'obtenir une conversion totale sans trop modifier la microstructuration de nos poudres.

La poudre déjà broyée a été transférée directement dans un autoclave d'hydruration en acier inoxydable et des traitements à 350°C, sous 50 bars d' H_2 pendant 6 et 12 heures ont été effectués. Le diffractogramme de RX de la figure III.1 représente une comparaison entre la poudre de magnésium commerciale (A), broyée pendant 10h sous 10 bars d' H_2 (B) et traitée thermiquement sous 50 bars d' H_2 à 350°C pendant 6h (C).

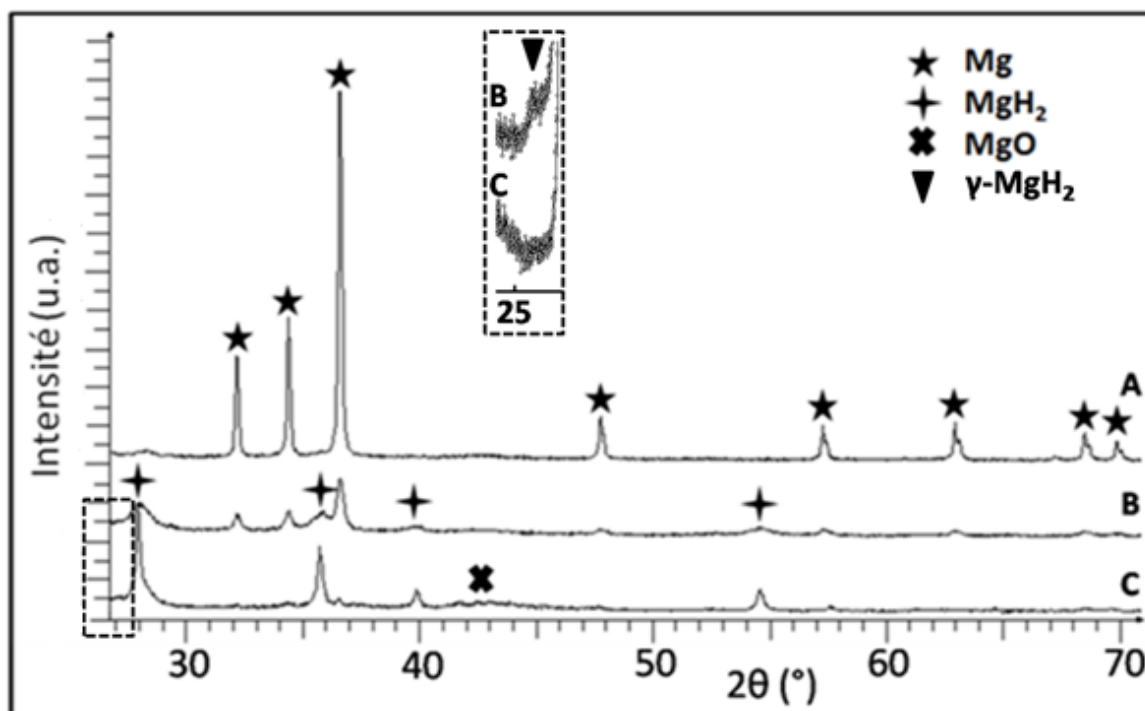


Fig.III.1. Diffractogrammes de rayons X de la poudre Mg commerciale (A), broyée 10h sous 10 bars d'H₂ (B) et traitée thermiquement sous 50 bars d'H₂ à 350°C pendant 6h (C).

La figure III.1 (graphe C) montre la nature de la poudre après 6h d'hydruration. Nous pouvons remarquer clairement la conversion totale (*i.e.* à 98%) du magnésium de départ en hydrure de magnésium β -MgH₂. D'autre part, le traitement thermique a permis la conversion de la phase métastable γ -MgH₂ ($2\theta=26^\circ$) formée lors du broyage en phase stable β -MgH₂. Ceci facilitera les raisonnements par la suite en supprimant une variable. Le même résultat est observé après 12h d'hydruration sauf que nous avons obtenu une augmentation plus importante des tailles de cristallites et surtout une plus grande consommation d'énergie (ce qui, dans le cadre du développement d'un matériau « vert », est à proscrire).

Finalement, le broyage mécanique sous 10 bars H₂ pendant 10 h, suivi d'un traitement thermique de 6 h à 350°C sous 50 bars d'H₂, semble adéquat pour la synthèse du MgH₂ nanostructuré. Ce traitement sera utilisé dans la suite des travaux.

D'autre part, pour obtenir des tailles des cristallites de MgH₂ suffisamment petites (avantage pour les cinétiques de sorption de l'hydrogène), nous avons décidé d'appliquer un broyage supplémentaire (dans les mêmes conditions que le premier broyage) après le traitement thermique. Différentes durées de broyage ont été testées : 15, 30 et 60 minutes.

La figure III.2 représente les résultats de DRX obtenus après les différentes durées de broyage.

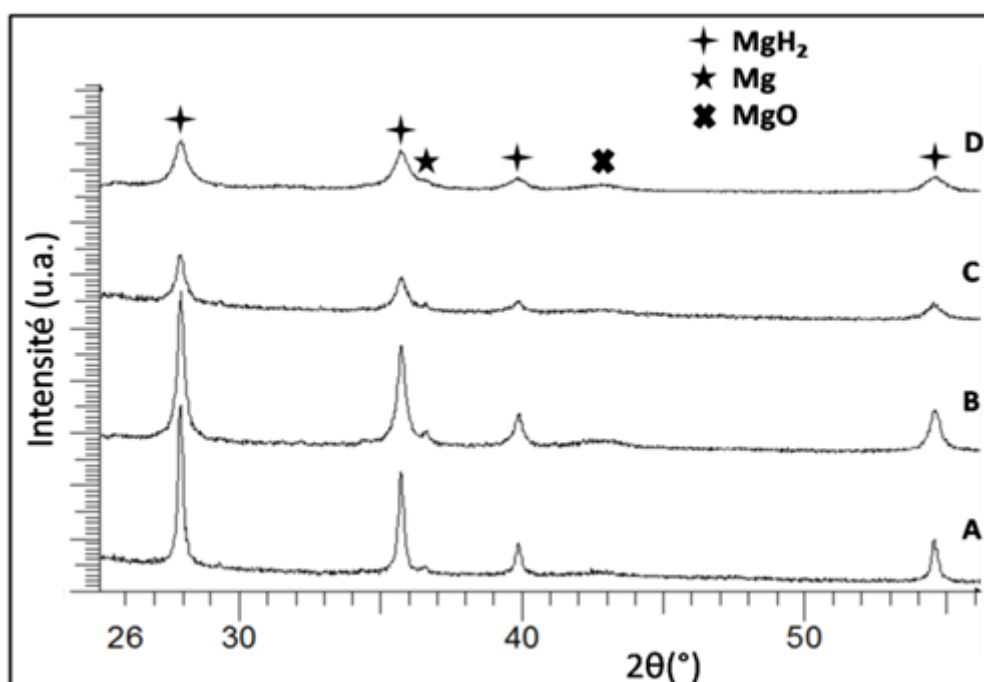


Fig.III.2. Comparaison des diffractogrammes DRX de la poudre de Mg broyée pendant 10h et traitée thermiquement pendant 6h (A) puis broyée pendant 15 minutes (B), 30 minutes (C) et 60 minutes (D).

En augmentant le temps de broyage, nous observons un élargissement des pics de MgH_2 et une diminution de leur intensité maximale, ce qui indique une diminution de la cristallinité de l'hydruure. Le tableau III.1 représente l'évolution de la taille des cristallites du MgH_2 en fonction des différents temps de broyage mécanique (noté ReBM pour re-broyage mécanique).

Poudre	Taille des cristallites
MgH_2 15 min ReBM	26
MgH_2 30 min ReBM	22
MgH_2 60 min ReBM	13

Tab. III.1. Evolution de la taille des cristallites de MgH_2 en fonction du temps de broyage.

Le broyage mécanique induit une diminution de la taille des cristallites, mais dans le même temps et malgré toutes les précautions prises, le taux d'oxyde a considérablement augmenté, ce qui est préjudiciable pour la capacité de stockage.

La mesure de surface spécifique "BET" du Mg initial et du MgH_2 final montre une augmentation d'un facteur 7 ce qui constitue un avantage pour la cinétique de sorption. Les figures III.3 et III.4 représentent un comparatif de la distribution des tailles des particules mesurées par granulométrie laser (figure III.3) et des tailles des cristallites (figure III.4) calculées par la formule de Scherrer après les différentes étapes de synthèse de MgH_2 .

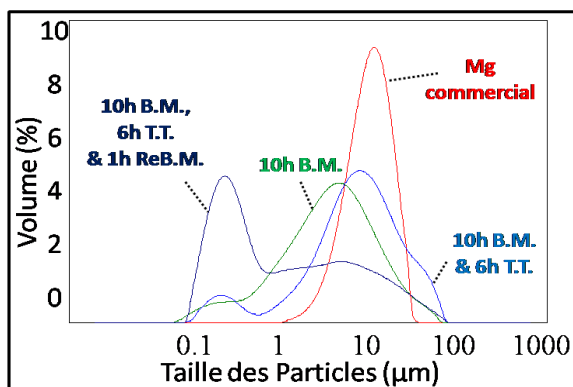


Fig. III.3. Tailles des particules de Mg/MgH₂ suite aux différents traitements.

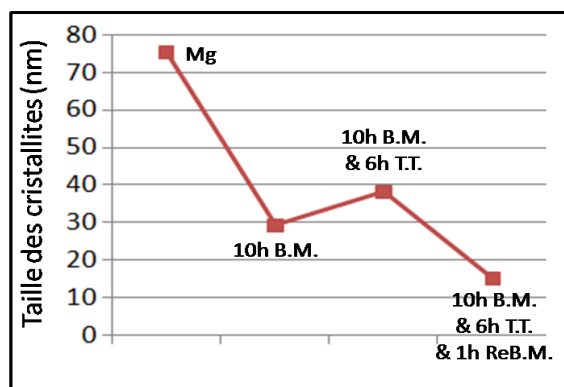


Fig. III.4. Tailles de cristallites de MgH₂ suite aux différents traitements.

Dans le but (i) de réduire l'énergie consommée par mécanosynthèse, (ii) d'obtenir une quantité moindre de poudre accrochée sur les parois des jarres et (iii) de diminuer la contamination (*i.e.* formation de MgO) de la poudre, nous avons envisagé de faire un broyage initial plus court : 7, 5 et 3 h de broyage (au lieu des 10 h initiales).

La figure III.5 représente les diffractogrammes de RX de la poudre de Mg broyée 5 heures puis hydrurée pendant 6 heures à 300°C sous 40 bars d'H₂ (A) et de la poudre broyée 3 heures et exposée 15 heures sous hydrogène à 300°C (B). La quantité de MgH₂ formée dans le premier cas est estimée à 96% (transformation de Mg en MgH₂ presque totale) tandis que dans le second cas, elle est de seulement 65%. Ce dernier résultat est expliqué par le fait que 3 heures de broyage ne sont pas suffisantes pour activer la poudre de magnésium. 5 h de broyage pourrait être utilisé au lieu de 10 h. Toutefois, dans le but de pouvoir comparer ces travaux de thèse avec d'autres travaux, nous avons préféré utiliser un broyage long de 10 h.

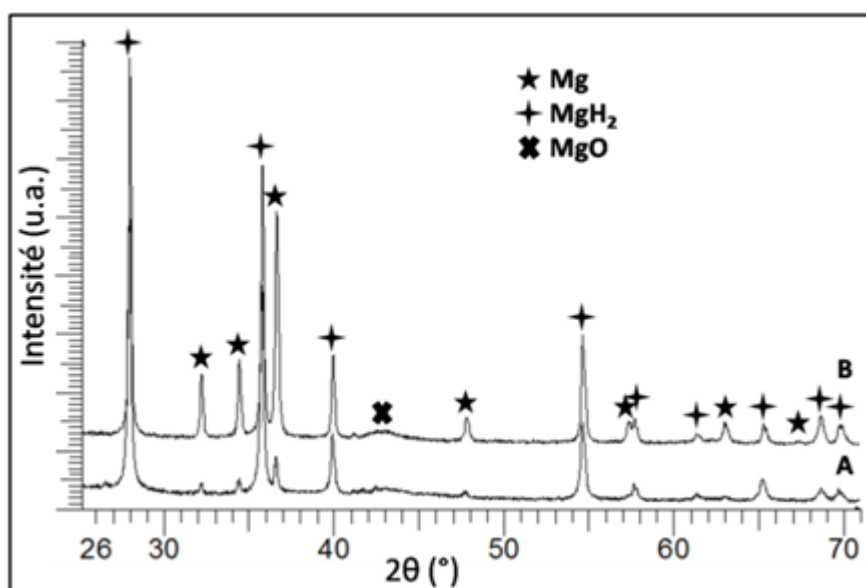


Fig. III.5. Diffractogrammes RX de la poudre de Mg broyée 5h et hydrurée pendant 6h (A) et de la même poudre broyée pendant 3h et hydrurée pendant 15h (B).

III.2.2. Broyage mécanique de MgH_2 commercial

Dans le but de comparer l'effet du broyage de l'hydruure de magnésium à celui du magnésium métallique, une autre série de broyage mécanique a été effectuée sur du MgH_2 commercial. Dans les mêmes conditions que précédemment, l'hydruure a été broyé 3, 5 et 10 h. La figure III.6 représente les diffractogrammes de rayons X obtenus en fonction du traitement.

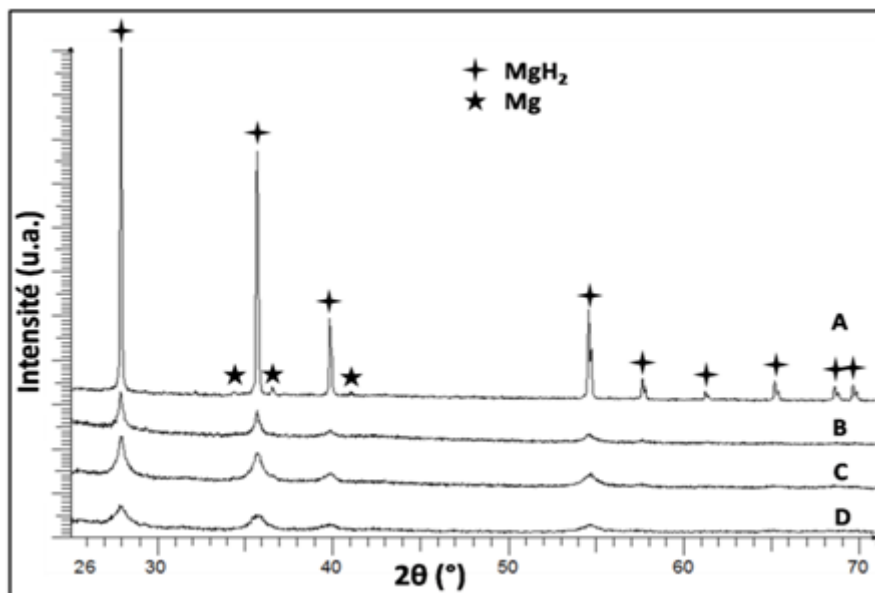


Fig.III.6. Diffractogrammes RX de la poudre de MgH_2 commerciale (A), broyée pendant 3h (B), 5h (C) et 10h (D).

L'élargissement des pics relatifs à MgH_2 avec le temps de broyage met en évidence la diminution de cristallinité. Les tailles des cristallites ont été calculées et sont présentées en figure III.7.

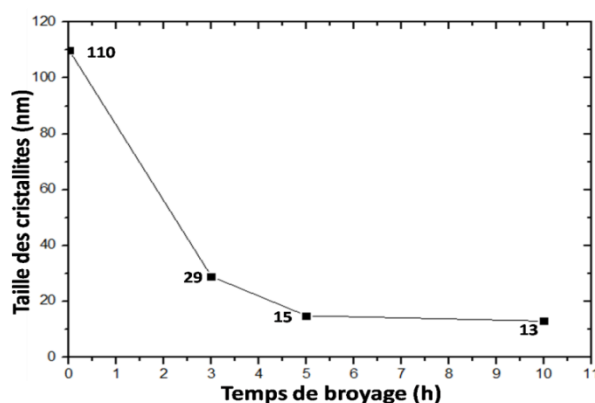


Fig.III.7. Mise en évidence de la diminution des tailles des cristallites de MgH_2 en fonction du temps de broyage.

Nous remarquons que 5 h de broyage conduisent à une taille de cristallites minimale. Au delà, la taille des cristallites n'évolue presque plus. D'autre part, les micrographies MEB de la figure III.8 montre une large diminution des tailles des particules après 5 h de broyage avec un changement de la morphologie de la poudre qui passent d'une forme de plaquettes à une forme plus sphérique.

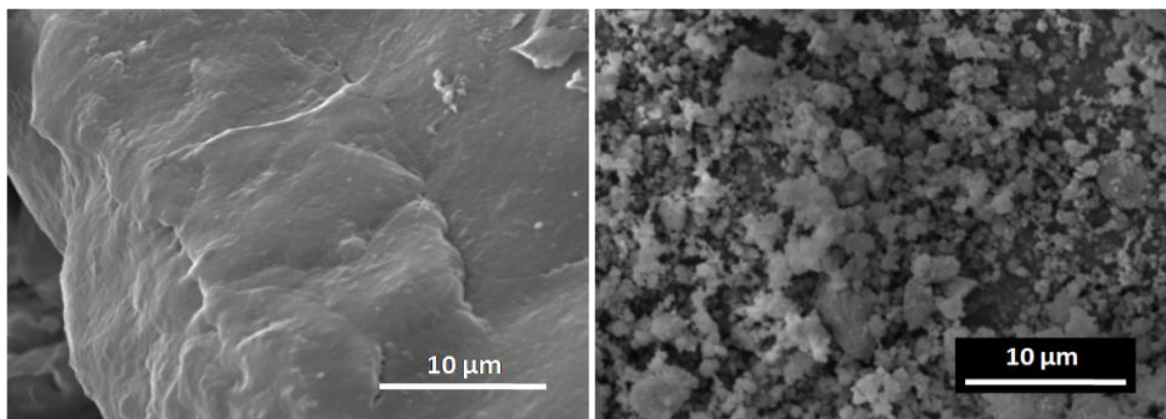


Fig.III.8. Micrographies MEB de la poudre de MgH_2 commerciale (à gauche) et broyée pendant 5h (à droite).

III.2.3. Synthèse de composites à base de Mg par broyage mécanique

Avant d'étudier les mélanges composites, il nous a paru opportun de vérifier l'effet du broyage sur chacun des constituants du mélange. Dans la partie précédente, nous avons vu l'effet sur le Mg et son hydrure. L'effet du broyage mécanique sur les fibres de carbone a donc été étudié avant celui sur le mélange Mg/C.

III.2.3.1. Fibres de carbone

3g de microfibrilles de carbone ont été broyées dans un broyeur planétaire sous H_2 en présence de 16 billes de 10mm de diamètre (*i.e.* conservation du ratio masse bille/masse poudre de 17). Après 15 minutes, 30 minutes, 1h, 3h et 5h, de la poudre est prélevée pour étudier les changements morphologiques et structuraux.

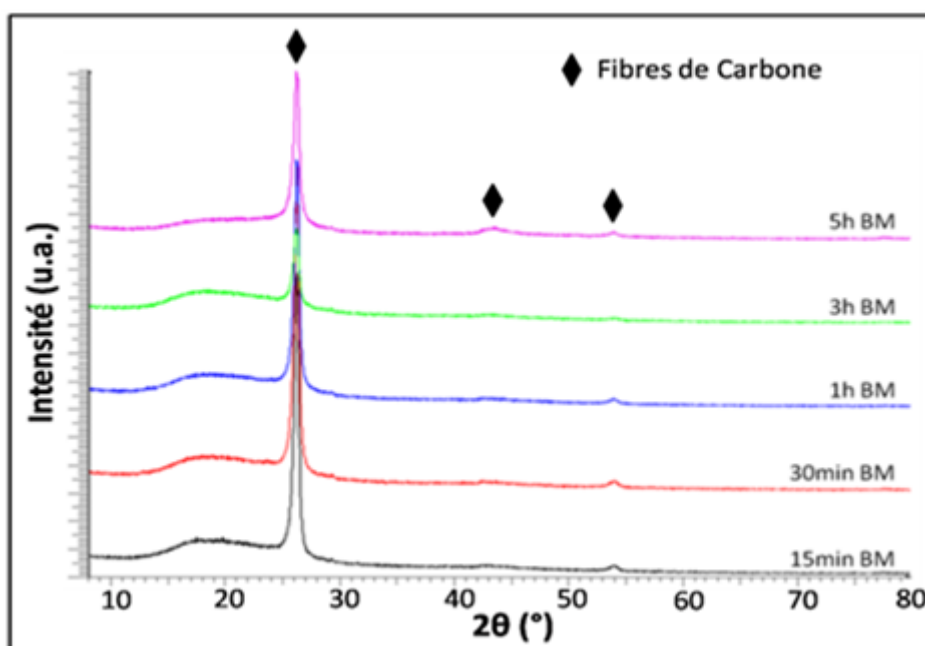


Fig.III.9. Diffractogrammes de RX des fibres de carbone broyées pour différentes durées.

La figure III.9 montre une superposition des diffractogrammes de rayons X pour les différentes durées de broyage. Nous remarquons une diminution de l'intensité des pics et un léger élargissement avec l'augmentation du temps de broyage. En focalisant sur le pic à $2\theta = 26^\circ$, il apparaît que son intensité a diminué (*e.g.* 10 u.a. après 15 minutes de broyage et jusqu'à 5 u.a. après 5 heures). Ce résultat signifie que les fibres perdent de leur cristallinité.

Le tableau III.2 représente la variation des tailles des cristallites en fonction des temps de broyage, calculées par la formule de Scherrer.

Echantillon	Taille des cristallites (nm)
Sans broyage	18,9
15 minutes de broyage	14,7
30 minutes de broyage	13,7
1 heure de broyage	13,1
3 heures de broyage	11,8
5 heures de broyage	10,1

Tab.III.2. Variation des tailles de cristallites en fonction du temps de broyage.

Enfin, la surface spécifique des fibres est passée de $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ avant broyage à $255 \text{ m}^2/\text{g}$ après 5h de broyage.

III.2.3.2. Composites à base de Mg

Nous avons broyé 8 g de poudre au total (*e.g.* 7,6 g de Mg + 0,4 g de fibres de carbone ou 7,2 g de Mg + 0,8 g de fibres de carbone) pour la synthèse des matériaux composites Mg/ 5% fC et Mg/ 10% fC, dans un broyeur planétaire en utilisant 34 billes en acier de 10 mm de diamètre ($m_{\text{poudre}}/m_{\text{billes}}$: 1/17) sous 10 bars d' H_2 pendant 10 h. Nous avons appliqué des cycles de 30 minutes de broyage suivi de 2 minutes de repos.

La figure III.10 montre deux micrographies : la première (à gauche) montre des bâtonnets de fibres de carbone entre les particules de magnésium et la seconde (à droite) montre un mélange intime des deux composants après broyage mécanique. Ces 2 micrographes montrent aussi la réduction de la taille des particules après broyage. Les particules ont une taille de quelques dizaines de microns avant broyage et leurs tailles diminuent d'un facteur 10 après broyage dans la mesure où les particules font seulement quelques microns après broyage (mais avec formation d'agglomérats).

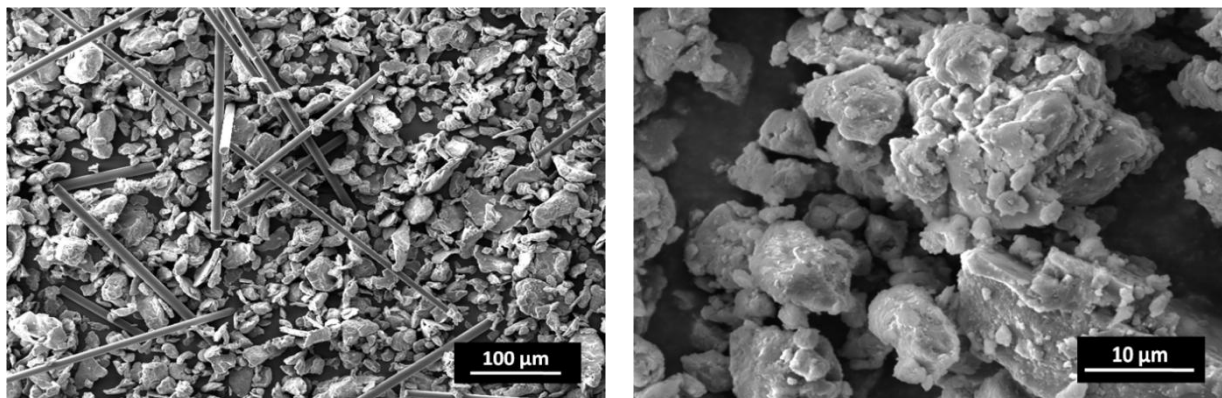


Fig. III.10. Micrographies MEB montrant le mélange Mg + fC avant broyage (à gauche) et après broyage (à droite).

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux composites Mg/10% m. fC sont présentés en figure III-11 pour différentes durées de broyage.

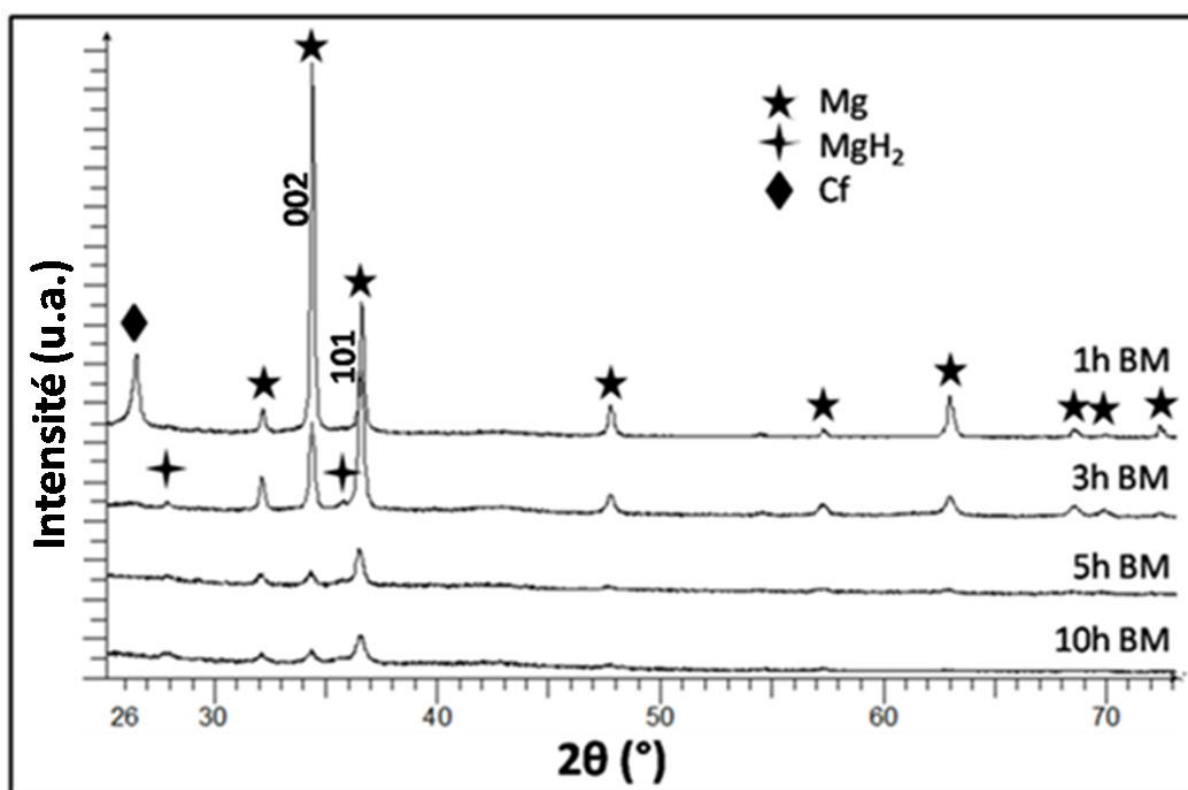


Fig.III.11. Diffractogrammes de RX représentant le composite Mg/10%fC après différents temps de broyage.

Avec l'augmentation du temps de broyage, on constate une diminution de l'intensité des pics caractéristiques de Mg (*i.e.* diminution de la taille des cristallites et/ou disparition de la phase). D'autre part, nous pouvons remarquer l'apparition des pics caractéristiques de l'hydruure de magnésium après 3 heures, ce qui signifie qu'il y a un début de transformation du métal en son hydruure. D'autre part, la disparition du pic caractéristique du carbone à 26° signifie que ces fibres ont été cassées et amorphisées lors du broyage et bien dispersées dans

le magnésium. Finalement, une modification concerne l'intensité relative des pics de Mg pour les plans réticulaires (1 0 1) et (0 0 2). Ceci est observée après 1h de broyage et cela traduit l'existence d'une orientation préférentielle induite le long de l'axe c [11, 12]. L'énergie requise pour effectuer la déformation par glissement perpendiculairement à l'axe c est nettement plus faible que celle dans les autres directions. Cependant, l'accumulation de l'énergie lors d'un broyage prolongé (à partir de 3 heures), conduit à une répartition aléatoire des déformations dans la poudre entraînant ainsi la disparition de la texturation (0 0 2).

III.2.3.3. Composites à base de MgH_2

Toujours en utilisant la même procédure et les mêmes conditions, nous avons synthétisé les composites MgH_2 / 10% Nitrure de Bore (NB), 10% Graphite (G) et 10% fibres de Carbone (fC). Les diffractogrammes obtenus après 10 heures de broyage sont présentés en figure III.12.

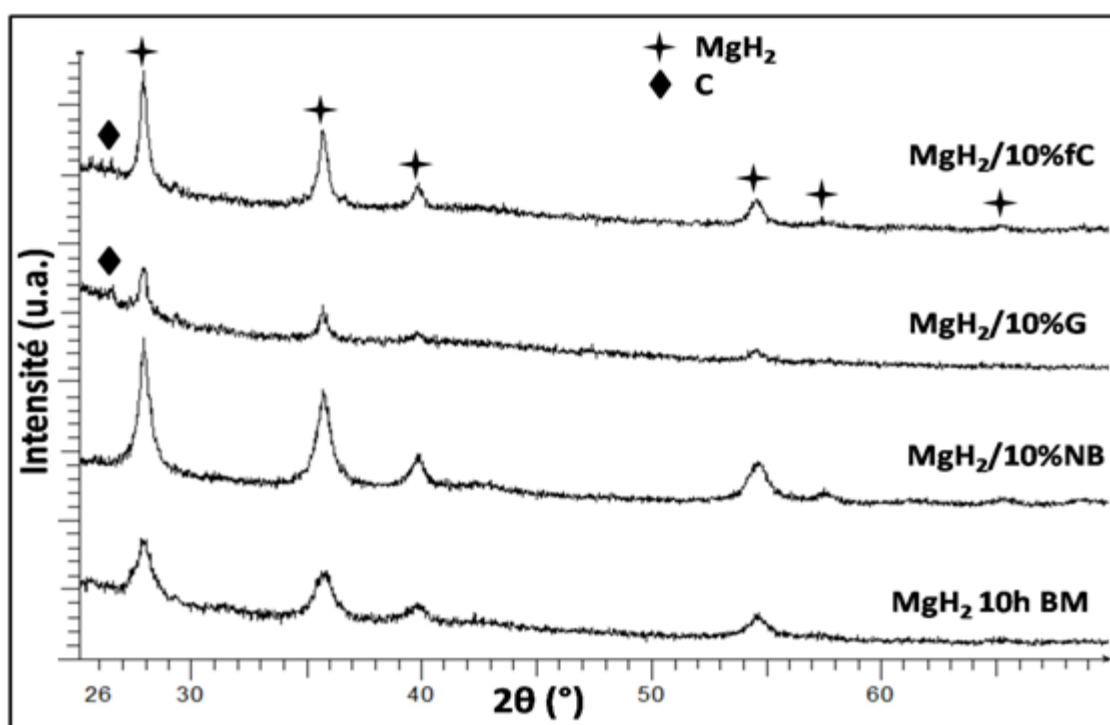


Fig.III.12. Diffractogrammes de RX après 10 heures de broyage de MgH_2 seul et des différents mélanges composites $MgH_2+10\%$ massique additifs (nitrure de bore (NB), graphite (G) et fibres de carbone (fC)).

Afin de comparer l'effet des différents additifs sur le broyage de MgH_2 , les tailles des particules et des cristallites après traitement ont été mesurées. Les résultats sont représentés respectivement en figures III.13 et III.14.

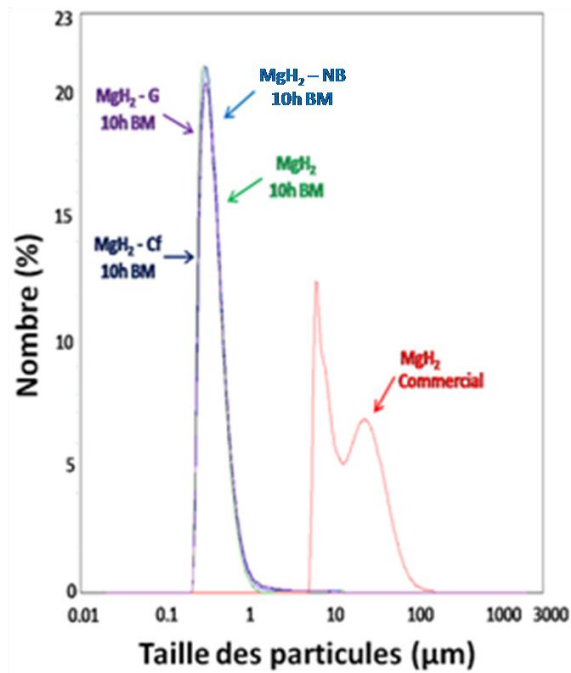


Fig.III.13. Tailles des particules (répartition en nombre) de MgH_2 broyé 10h sans et avec 10% d'additifs (NB, G et fC) en comparaison avec celle de MgH_2 commercial.

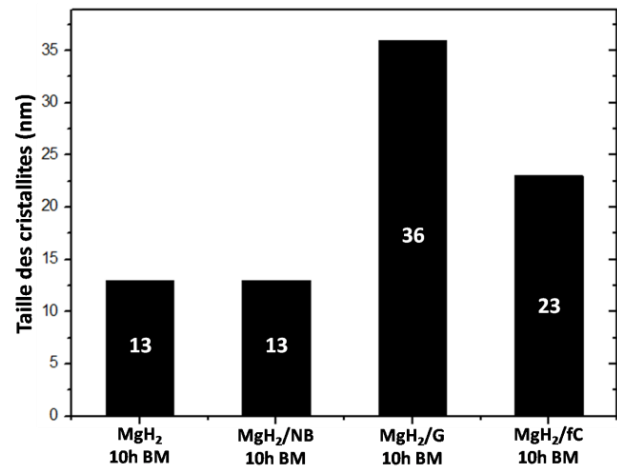


Fig.III.14. Tailles des cristallites de MgH_2 broyé 10h sans et avec 10% d'additifs (NB, G et fC).

Nous pouvons remarquer, que tous les additifs conduisent à des tailles de particules du même ordre de grandeur ($< 1\mu m$) après 10h de broyage. Il en va de même pour la taille de MgH_2 broyé seul. Par contre, la comparaison des tailles de cristallites conduit à l'ordre suivant pour les matériaux broyés pendant 10h: $MgH_2 \approx MgH_2/NB < MgH_2/fC < MgH_2/G$. Nous pouvons donc conclure que (i) pour la réduction des tailles de particules, c'est la durée du broyage qui est prédominante (*e.g.* par rapport au type d'additif) et (ii) pour la réduction des tailles de cristallites, les deux paramètres (*i.e.* durée du broyage et nature de l'additif) sont importants. La différence de dureté entre le nitrure de bore (9,5 Mohs) et le carbone (2 Mohs), et du caractère lubrifiant expliquent les différences observées lors de l'utilisation de nitrure de bore et de graphite comme additifs. La différence observée entre les deux types de renfort carbonés est attribuable à la différence de forme entre les fibres de carbone et le graphite. Finalement, les micrographies de la figure III.15 présentent respectivement la poudre commerciale de MgH_2 et les mélanges composites (MgH_2+NB , G et fibres de C) après 10h de broyage. Nous remarquons clairement le changement de la morphologie des poudres : avant broyage la poudre est majoritairement sous forme de plaquettes alors qu'après broyage, les grains deviennent plus sphériques (et ce, avec n'importe quel type d'additifs).

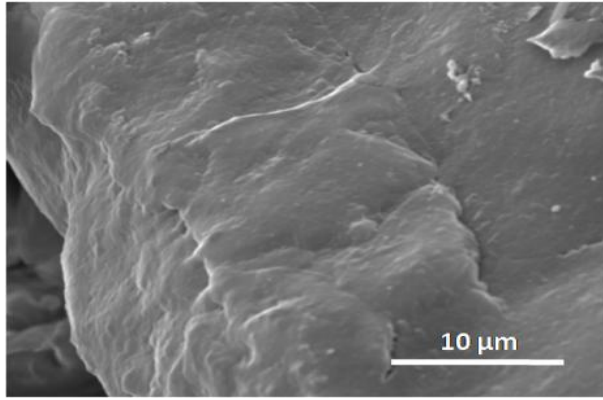


Fig.III.15.a. Micrographie MEB de MgH_2 commercial.

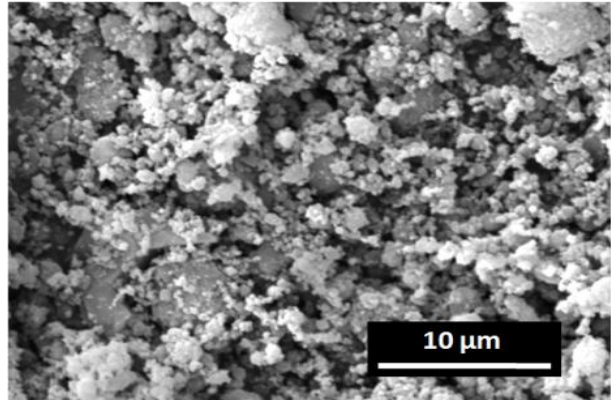


Fig.III.15.b. Micrographie MEB de $\text{MgH}_2/10\%\text{fC}$ broyé 10h.

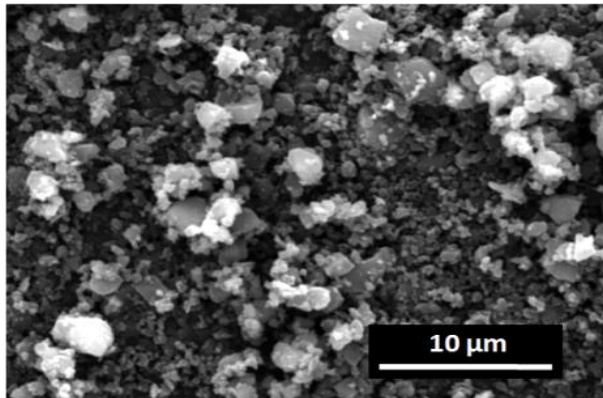


Fig.III.15.c. Micrographie MEB de $\text{MgH}_2/10\%\text{G}$ broyé 10h.

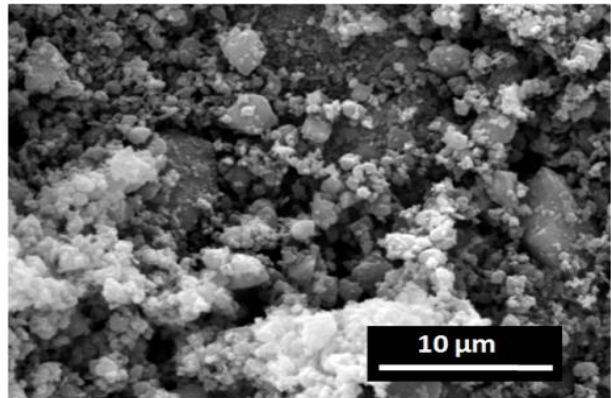


Fig.III.15.d. Micrographie MEB de $\text{MgH}_2/10\%\text{NB}$ broyé 10h.

III.2.4. Mise en forme du matériau composite $\text{MgH}_2/10\%\text{m. fibres de C}$

III.2.4.1. Méthodes classiques de métallurgie des poudres

Afin de mettre en forme le matériau final (*i.e.* le composite à matrice Mg ou MgH_2 renforcé par des fibres de carbone), nous utiliserons les méthodes classiques de métallurgie des poudres. Ces méthodes permettent d'élaborer le composite directement avec ses dimensions finales. Le frittage peut ainsi aisément conduire à l'obtention de structures submicroniques si des poudres nanométriques sont utilisées au départ [13]. Toutefois, il est nécessaire que les temps de densification soient les plus courts possible afin de limiter (i) la croissance des grains et (ii) les réactions chimiques aux interfaces afin de contrôler les zones interfaciales. La combinaison de la métallurgie des poudres classique et du frittage libre ou flash (SPS) permettra d'obtenir des matériaux composites avec des répartitions uniformes des renforts au sein des matrices.

Nous avons réalisé des pastilles (6 mm et 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) de matériau composite $\text{MgH}_2/10\%\text{m. fC}$. Pour cela, les poudres (MgH_2 et fibres de carbone) ont été pesées précisément, puis le mélange est homogénéisé. Ensuite le mélange a été (i) versé

dans des pastilleuses en acier pour des densifications à froid où il a été compacté à l'aide d'une presse unidirectionnelle classique sous 60 bars (500 MPa sur un échantillon de 6 mm) pendant 2 minutes ou (ii) densifié par frittage SPS dans des moules en graphite.

III.2.4.2. Méthode de décoration

Des fissures dans le matériau (figure III.16.a) et l'absence de liaison entre les fibres de carbone et le magnésium (figure III.16.b) donc un mauvais transfert de propriétés thermiques et mécaniques entre la matrice et le renfort.

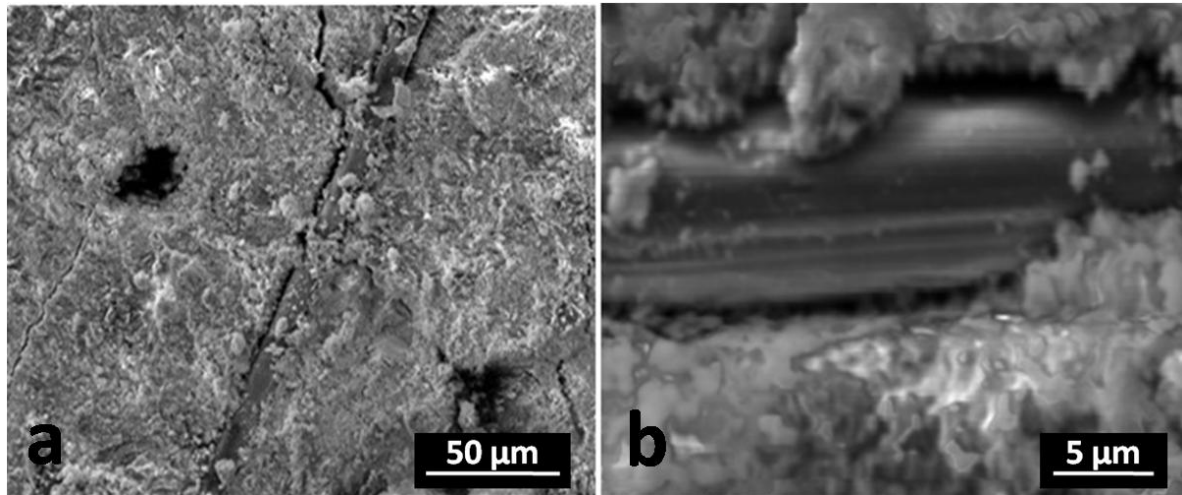
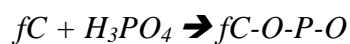
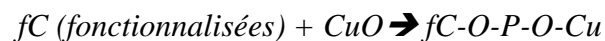


Fig.III.16. Micrographies MEB mettant en évidence le mauvais contact à l'interface entre le magnésium et le carbone après frittage libre.

Dans le but d'améliorer le transfert matrice/renfort, une technique de décoration des fibres de carbone avec des nanoparticules de cuivre a été utilisée ; elle consiste (i) à fonctionnaliser les fibres de carbone en utilisant de l'acide phosphorique à 80°C pendant 30 min selon la réaction suivante :



puis (ii) à mélanger les fibres avec du cuivre ($fC-O-P-O + Cu$), puis (iii) à oxyder ce dernier par un recuit à 400°C pendant 2h ($fC-O-P-O + CuO$) ; après cet étape, nous obtenons des nanofils de CuO déposés sur les fibres de carbone. A la fin, (iv) une étape de réduction est nécessaire pour transformer CuO en Cu qui se retrouvera sous forme de plots de cuivre atomique sur les sites de germination des fC suivant la réaction suivante :



Le cuivre est utilisé en excès, et c'est pourquoi une étape ultime de tamisage est nécessaire pour éliminer cet excès (*i.e.* non déposé sur le carbone). La figure III.17 montre des micrographies MEB de fibres de carbone décorées avec du cuivre.

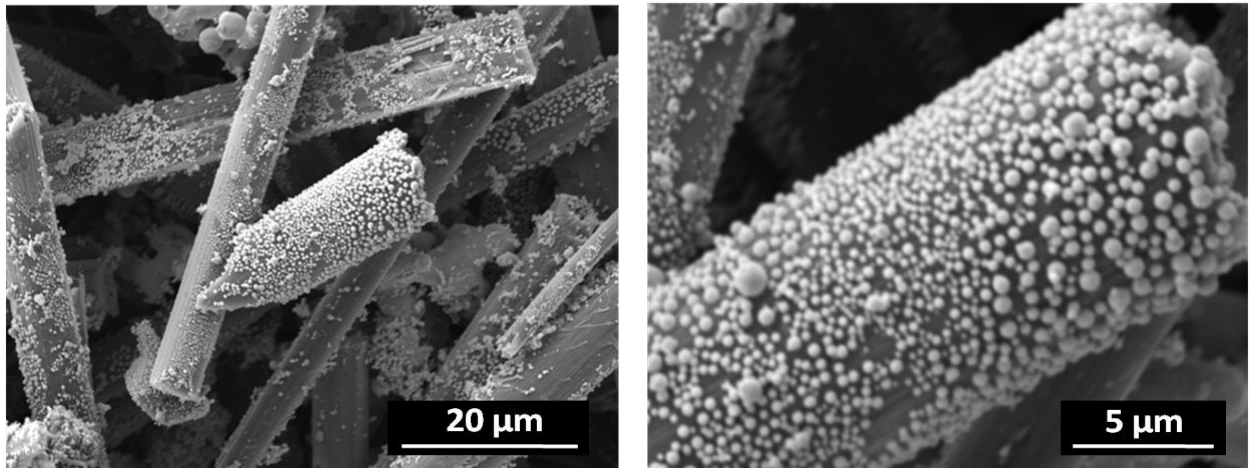


Fig.III.17. Micrographies MEB montrant les dépôts de cuivre sur les fibres de carbone.

Après densification, la liaison Mg-Cu (métal-métal) rend le contact matrice/renfort plus facile. Le matériau ainsi densifié est représenté au schéma de la figure III.18.

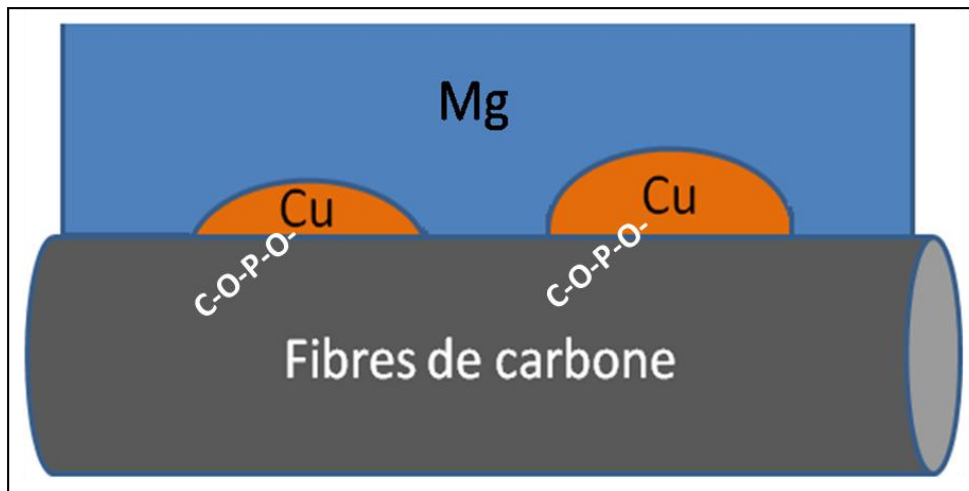


Fig.III.18. Représentation schématique du dépôt de Cu sur fC, ainsi que la liaison C-Cu-Mg.

Les micrographies de la figure III.19 montrent le dépôt de Cu localisé entre la matrice de magnésium et les fibres de carbone (fC).

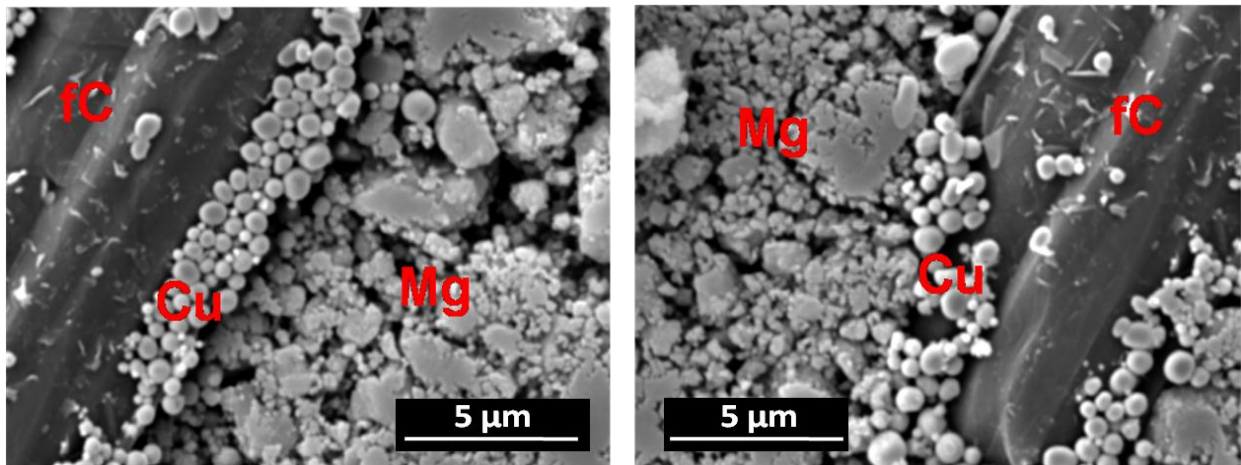


Fig.III.19. Micrographies MEB mettant en évidence le dépôt de Cu à l'interface Mg/fC.

III.2.4.3. Spark Plasma Sintering « SPS »

Afin de préparer et de mettre en forme des matériaux denses avec des architectures plus complexes ou avec des tortuosités plus adaptées à l'absorption et la désorption d'hydrogène, nous avons utilisé le frittage flash.

Le choix du frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) se justifie par sa spécificité c'est-à-dire le frittage, sous pression, à basse température pendant des temps courts par comparaison à celles nécessaires dans le cas du frittage libre. De plus, les temps de frittage sont extrêmement courts ; de l'ordre de quelques minutes en général. L'extrême rapidité du cycle thermique permet d'augmenter les cinétiques de frittage. Ceci est essentiel non seulement pour conserver des grains de taille submicronique dans le matériau dense mais également pour limiter les interdiffusions et préserver les architectures qui peuvent être plus complexes (multi matériaux). Le SPS permet également de faciliter l'association de matériaux de natures différentes (matrice en hydruure de magnésium et renfort carboné) en limitant l'interdiffusion. Cette technique permet un accroissement de la densification des matériaux par [14, 15]: (i) génération d'une pression de 100 MPa par application d'une charge uniaxiale et (ii) chauffage du matériau contenu dans un moule en graphite par des séries d'impulsions de courant continu. Ces deux effets conjugués permettent la consolidation du matériau avec des temps de réactions plus courts et des températures plus faibles que pour les traitements de frittage conventionnels.

La densification par SPS à des températures comprises entre 350 et 380°C conduit à une déshydruration partielle de MgH_2 et une oxydation partielle du Mg. Ainsi, dans le but de limiter la déshydruration de la matrice MgH_2 , nous nous sommes limités à des températures inférieures à 320°C.

Les essais de frittage ont été faits sous divers atmosphères : (i) Ar/H_2 (milieu réducteur), (ii) Ar et (iii) vide primaire ($\approx 10^{-1}$ mbar). Dans ce dernier cas, une déshydruration est observée même à des températures inférieures à 300°C et notamment lorsque des poudres nanométriques sont utilisées. Des résultats obtenus sous Ar et Ar/H_2 sont très similaires ; c'est pour cette raison que nous avons utilisé l'Ar pur (plus simple et moins dangereux).

Quelque soit le diamètre du moule, la pression appliquée a été de 100 MPa, ce qui constitue la force maximale que les moules en graphite utilisés pouvaient supporter. Une montée en température très rapide de 100°C/min a été appliquée afin de limiter la croissance cristalline.

Le dispositif SPS permet de suivre la diminution de l'épaisseur à chaque instant. Quelques soient les conditions appliquées, au-delà de 5 minutes de densification, plus aucun changement n'est observé.

Nous avons utilisé pour notre étude 2 types de moules : des moules cylindriques (diamètre 6 et 10 mm) et des moules cubiques (côté 8 mm). Ci-dessous 2 photos de matériau composite $\text{MgH}_2/10\%\text{fC}$ obtenu par frittage flash avec un moule cubique (figure III.20).



Fig.III.20. Deux photos du matériau composite $\text{MgH}_2/10\%\text{fC}$ obtenu par SPS avec un moule cubique.

Le tableau III.3 récapitule les conditions utilisées pour le frittage flash de nos matériaux à base de MgH_2 .

T (°C)	V _T (°C/min)	P (MPa)	Atm.	Palier (min)	Moule	Formes
300	100	100	Ar	5	Graphite	Cylindrique & Cubique

Tab.III.3. Les conditions de frittage SPS appliquées pour la densification de nos matériaux.

III.2.4.4. Coulage en Bande

Une autre technique de mise en forme nous a semblé très prometteuse : le *coulage en bande ou tape casting*. Cette technique est couramment utilisée pour la fabrication de feuilles céramiques. Elle est basée sur la mise en suspension de poudres dans un milieu comprenant des solvants, des agents de dispersion, des liants et des plastifiants. L'ensemble de ces constituants forme un mélange appelé barbotine qui est coulée sur un support de polymère parfaitement lisse et plat en utilisant un dispositif de type couteau encore appelé « *doctor blade* ». Le film obtenu est ensuite séché (évaporation du solvant), découpé à la forme finale souhaitée, puis il est fritté ce qui conduit à l'élimination des autres organiques puis à la densification du matériau. En plus du coût réduit de ce procédé, son avantage principal est le contrôle de l'épaisseur de la feuille obtenue entre 5 et 1000 μm [16] grâce au réglage de la position du doctor blade (à l'aide d'une vis micrométrique). Le cisaillement induit par le

doctor blade force le renfort (*i.e.* les fibres de carbone) à s'orienter de manière homogène et uniforme dans le plan du film. D'autre part, cette technique offre la possibilité d'obtenir des matériaux poreux, ce qui pourrait faciliter la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur de la pièce finale.

Plusieurs compositions de barbotine (nature des solvants, des liants, des plastifiants et leurs quantités relatives) à base d'hydruure de magnésium ont été testées afin d'optimiser le mélange permettant l'obtention d'une bande qui constituera l'entité élémentaire de notre composite (MgH_2 /fibres de carbone).

Nous avons utilisé les conditions expérimentales qui avaient été préalablement validées pour la réalisation d'une bande en céramique. Nous avons modifié la quantité de solvant à chaque fois en fonction de l'état du mélange (*i.e.* de sa viscosité). 5,4 g de MgH_2 et 0,6 g de nanofibres de carbone ($\approx 10\%$ de la masse totale) ont été dissous dans 9 mL de cyclohexane (solvant) et 0,05 g de CP213 (dispersant). Ce dernier permet d'empêcher la formation des agglomérations. Après le premier mélange, 2,5 g de polyméthacrylate de méthyl PMMA (liant) et 3,5 mL de dibutylphtalate DBP (plastifiant) ont été ajoutés pour former une barbotine. Cette dernière est placée dans un turbula pendant 16 heures pour obtenir un mélange intime et homogène des différents constituants.

L'optimisation de la quantité de solvant nous a permis d'obtenir une barbotine suffisamment visqueuse. Après 16 h d'homogénéisation, le doctor blade et le support servant au coulage, ont été préparés. Des films polymères avec la partie hydrophobe vers le haut, ont été placés sur le support. Un surplus de solvant (cyclohexane) a été ajouté dans le milieu de coulage afin de saturer le milieu et ainsi contrôler la vitesse d'évaporation du solvant. Ensuite une bande de 0,5 mm de MgH_2 /fC a été coulée.

NB: il reste difficile de séparer la bande du film de polymère car le solvant (cyclohexane: $T_f = 80^\circ\text{C}$) ne part pas facilement à température ambiante et donc la bande (+film) a dû être chauffée dans une étuve à 60°C pendant 30 minutes afin de faciliter son décollage.

La figure III.21 présente le diffractogramme de rayons X du matériau obtenu par coulage en bande.

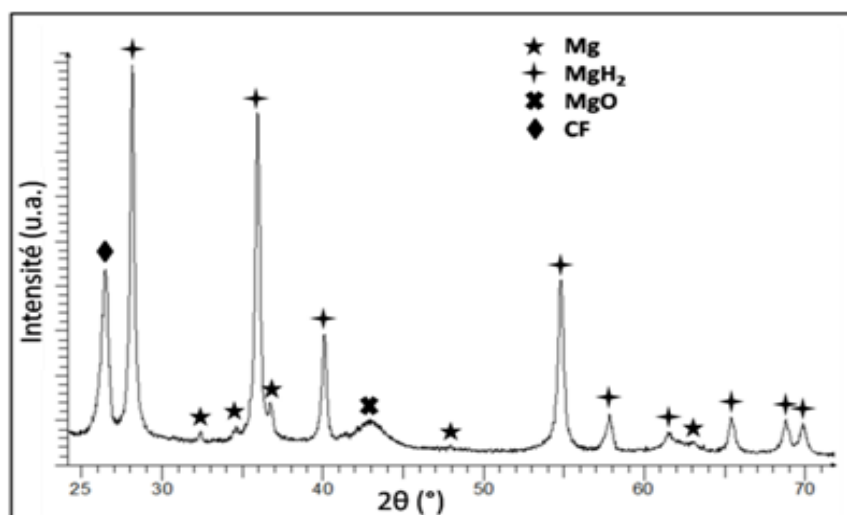


Fig.III.21. Diffractogramme de RX du matériau $\text{MgH}_2/10\% \text{fC}$ élaboré par coulage en bande.

Il apparaît clairement que l'hydruure MgH_2 n'a pas été attaqué et que la quantité de Mg et de MgO n'a pas vraiment évolué lors du procédé. On remarque également la présence des fibres de carbone. Ainsi, l'un des avantages majeurs de cette méthode est la conservation du MgH_2 (peu de formation de MgO). En effet la mécanosynthèse conduit à la formation d'oxydes dès qu'une faible quantité d'oxygène existe.

La figure III.22 présente une micrographie MEB de l'échantillon où l'on peut observer les particules sphériques de MgH_2 entourées par les bâtonnets de fibres de carbone.

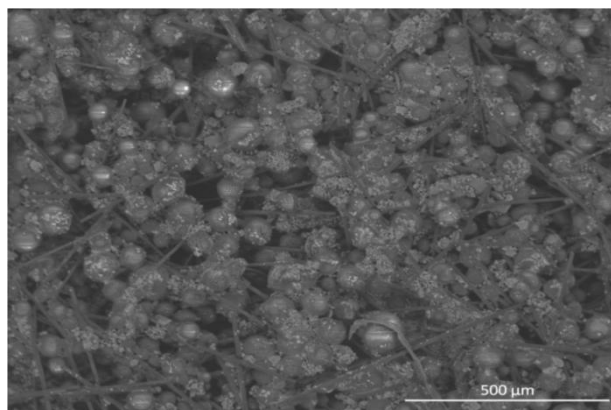


Fig.III.22. Micrographie MEB d'une bande de MgH_2/fC avant déliantage.

A partir de la bande obtenue, nous avons découpé, à l'aide d'un emporte pièce, des disques de 6 et 10 mm de diamètre. Puis 8 disques sont empilés les uns sur les autres et sont compactés à l'aide d'une presse unidirectionnelle sous 60 bars pendant 2 minutes.

Dans le but d'obtenir un composite $\text{MgH}_2/10\%\text{FC}$ poreux, un déliantage (*i.e.* enlever le liant et les matières plastiques) a été effectué. Pour cela, la pastille est chauffée à 400°C pendant 2h (i) sous Argon, (ii) sous hydrogène ou (iii) sous vide. Toutefois, dans les 3 cas, le matériau s'oxyde. La figure III.23 présente le diffractogramme de RX du matériau obtenu après

déliantage. La décomposition des matières plastiques, libérant de l'oxygène, est probablement la cause de l'oxydation.

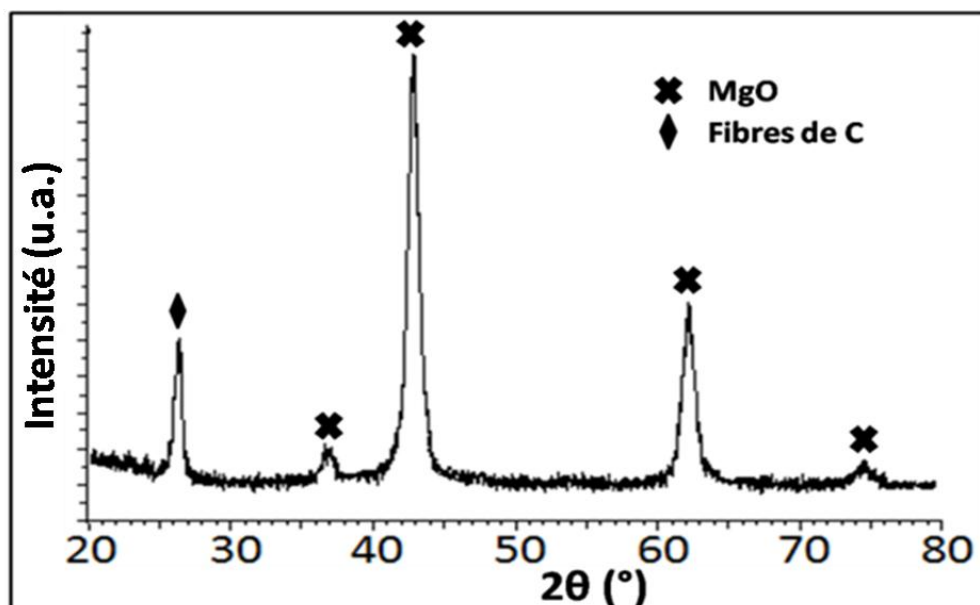


Fig.III.23. Diffractogramme de RX représentant l'oxydation totale de MgH_2 après déliantage.

Nous avons dû mettre au point un système fonctionnant sous flux d'hydrogène. En effet si l'oxygène est dû à la décomposition des matières plastiques, le flux d'hydrogène permettra de l'évacuer. Toutefois, cette méthode est très consommatrice en hydrogène et n'a pas conduit à un résultat optimum.

L'étude thermogravimétrique présentée en figure III.24, montre clairement les températures de décomposition des matières plastiques. Nous remarquons qu'il y a un chevauchement des zones de décomposition du plastifiant (DBP) et de l'hydrure.

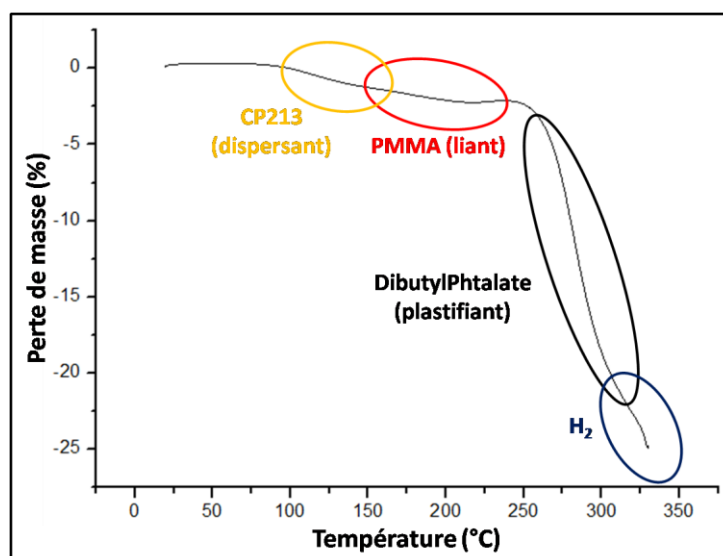


Fig.III.24. Analyse thermogravimétrique montrant les zones de décomposition de chaque additif plastique et de l'hydrure MgH_2 .

La température de décomposition du DBP, proche de la température de déshydruration de l'hydrure, est la raison principale de l'oxydation. L'utilisation du 1,2 propandiol comme plastifiant permet d'avoir une température de décomposition plus basse. De plus ce nouveau plastifiant permet d'obtenir directement un liquide visqueux sans utilisation de solvant (*e.g.* cyclohexane).

Les 2 avantages de ce changement est que (i) l'on réduit le nombre de constituant (1 de moins) et (ii) l'on réduit la température de décomposition du plastifiant (180°C ce qui est largement inférieure à celle de déshydruration du MgH_2).

La barbotine ainsi préparée est agitée au turbula pendant 12 heures pour obtenir une bonne homogénéité. La bande est préparée comme précédemment puis laissée pendant 2 à 3 heures afin de la sécher. Pour éliminer parfaitement les traces d'humidité et faciliter le décollage, la bande est placée dans une étuve à 100°C pendant 30 minutes.

Des disques de 6 et 10 mm de diamètre ont ensuite été découpés puis empilés pour être pressés. Les disques ont été chauffés jusqu'à 170°C en appliquant une pression minimale afin d'évaporer plus facilement les composés organiques. Le chauffage a duré 20 minutes sous 60 bars de pression.

Après le pressage à chaud, la troisième étape consistait à déliantier. Pour ce faire, les pastilles formées sont placées dans un four tubulaire et chauffées sous vide primaire jusqu'à 250°C (montée en température de 5°C/min). La montée en température ne doit pas être trop rapide afin que les matières plastiques ne se dégagent pas trop brusquement car cela pourrait entraîner un changement de l'ordre des couches et de la forme de la pastille. A 250°C, le palier dure 90 minutes. Afin d'obtenir une densité optimale, nous avons appliqué une nouvelle montée en température jusqu'à 300°C (palier de 30 minutes) sous $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$.

La figure III.25 présente 2 micrographies MEB du matériau formé par coulage en bande dans le sens axial (à gauche) et radial (à droite). Nous pouvons clairement remarquer la présence de fibres de carbone orientées dans l'axe de coulage.

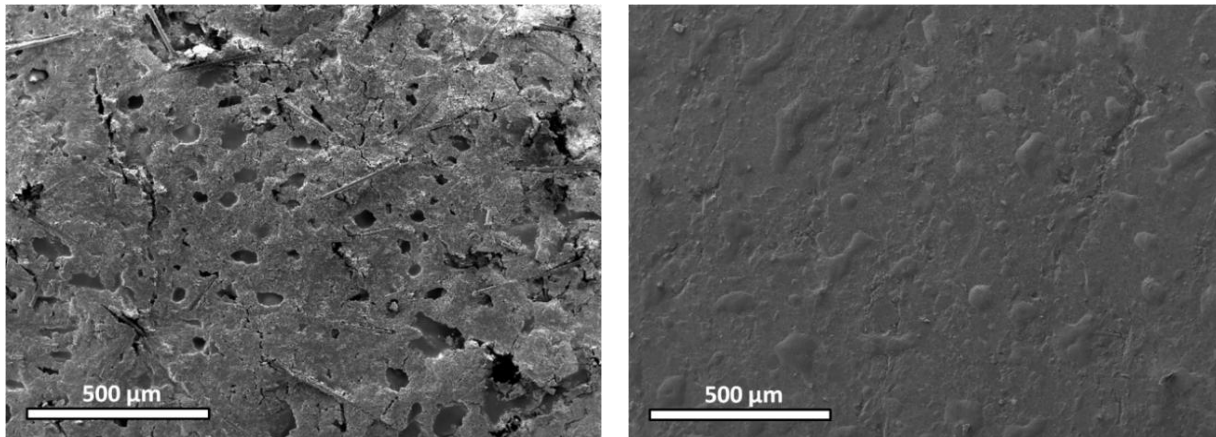


Fig.III.25. Micrographies MEB comparant l'orientation des fibres de carbone dans la matrice MgH_2 selon l'axe de coulage (à gauche) et radialement (à droite).

III.3. Résultats

III.3.1. Calcul des densités après frittage

Une densification faible conduit à une perte au niveau de la densité volumique de stockage d'hydrogène et à une tenue mécanique médiocre du matériau. Toutefois une densification totale (*i.e.* à 100%) élimine tout chemin facilitant le déplacement de l'hydrogène ce qui pourrait conduire à une diminution des cinétiques de réaction. Un compromis entre ces 2 situations extrêmes est donc souhaité.

Nous avons mesuré, en utilisant la méthode géométrique, la densité de chaque pastille élaborée par frittage traditionnelle ou frittage flash afin d'optimiser les conditions de densification. Cette méthode consiste à mesurer les dimensions de la pastille formée (généralement cylindrique), à calculer son volume et sa densité massique théorique afin de calculer sa masse théorique (à 100% de densité). Cette même pastille sera ensuite pesée sur une balance analytique ; le rapport, $[masse (pesée) / masse (théorique)] * 100$, nous donne le pourcentage de densification.

Un exemple est donné ci-dessous :

Soit une pastille de diamètre 6,04 mm et 2,44 mm de hauteur, son volume est :

$$V = \pi . r^2 . h \quad (III.1)$$

$$V = \pi . (3,02)^2 . 2,44 = 69,88 \text{ mm}^3 = 0,06988 \text{ cm}^3 ;$$

Où r est le rayon de la pastille et h sa hauteur.

Ensuite la densité d'un matériau composite peut se calculer à partir de l'équation III.2:

$$d = \frac{1}{\frac{\% (matrice)}{d (matrice)} + \frac{\% (renfort)}{d (renfort)}} \quad (III.2)$$

$$d = \frac{1}{\frac{0,9}{1,45} + \frac{0,1}{1,8}} = 1,479 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Où d est la densité du matériau.

La masse théorique du matériau sera ainsi :

$$m_{th} = d . V \quad (III.3)$$

$$m_{th} = 0,1034 \text{ g.}$$

Or la masse pesée de cet échantillon est de 0,0782 g.

Le pourcentage de densification est donc :

$$\% \text{ densification} = [m (\text{pesée}) / m (\text{théorique})] * 100 \quad (III.4)$$

$$\% \text{ densification} = 76\%$$

Le tableau III.4 rassemble l'ensemble des résultats en fonction de la méthode de frittage utilisée.

Echantillon	Forme	Type de frittage	% densification
MgH ₂ micrométrique	Cylindre (6 mm)	SPS	73
MgH ₂ nanométrique	Cylindre (6 mm)	SPS	82
MgH ₂ (μm) / 10% m fC	Cylindre (6 mm)	SPS	77
MgH ₂ (nm) / 10% m fC	Cylindre (6 mm)	SPS	83
MgH ₂ (μm) / 10% m fC	Cubique (8 mm)	SPS	76
MgH ₂ (nm) / 10% m fC (dopé Cu)	Cubique (8 mm)	SPS	84
MgH ₂ / 10% m fC broyage 10h	Cylindre (6 mm)	à froid	82
MgH ₂ (nm) / 10% m fC (axial) (coulage en bande)	Cylindre (6 mm)	à chaud	77
MgH ₂ (nm) / 10% m fC (radial) (coulage en bande)	Cylindre (6 mm)	à chaud	70

Tab.III.4. Pourcentage de densification des différentes pastilles frittées pour différentes méthodes de frittage.

Ce tableau fait apparaître qu'une poudre nanométrique est plus facilement frittée qu'une poudre micrométrique. De plus, la méthode de coulage en bande donne, comme prévu, des densifications plus faibles que celles que l'on obtiendrait en frittant directement la poudre de magnésium (ou d'hydruure) et ceci à cause de l'élimination des matières organiques lors du déliantage qui laisse des espaces libres. Cette faible densification peut être un avantage d'un point de vue des cinétiques de réaction avec l'hydrogène. Enfin, la tenue mécanique de nos pastilles est convenable puisque ces dernières peuvent être manipulées aisément.

III.3.2. Cinétiques de sorption

A l'aide d'un banc d'hydruration volumétrique (HERA®), nous avons mesuré à différentes températures les cinétiques de sorption des mélanges de poudres préparées par broyage mécanique. Les figures III.26 et III.27 présentent les courbes de pourcentage massique d'hydrogène absorbé à 300°C sous 10 bars d'H₂ et désorbé à 330°C sous vide (0,3 bar) après 3 cycles d'activation en fonction du temps pour (i) la poudre de magnésium commerciale (A), (ii) la poudre broyée 10h (B) et celle rebroyée 1h (C).

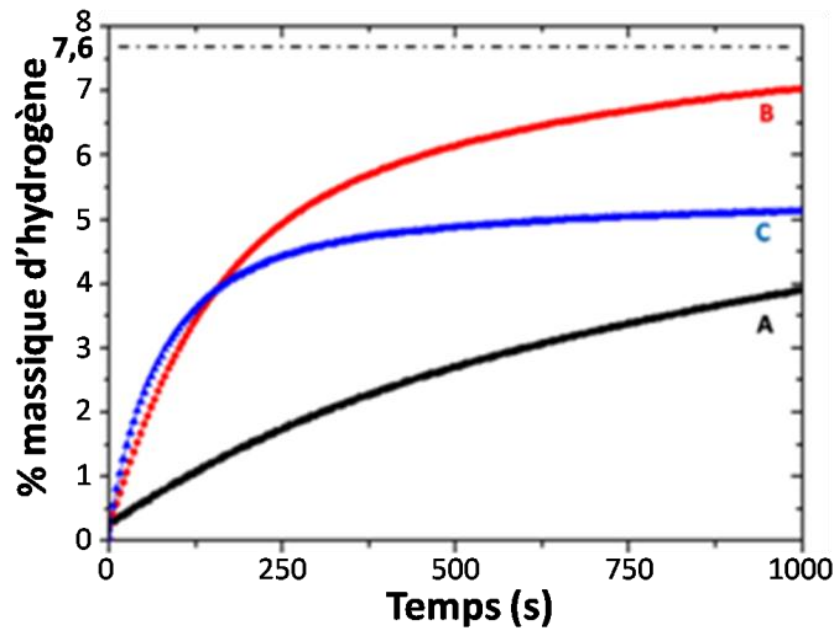


Fig.III.26. Cinétiques d'absorption du Mg commercial (A), Mg broyé 10h sous H₂ (B) et après 1h de rebroyage (C).

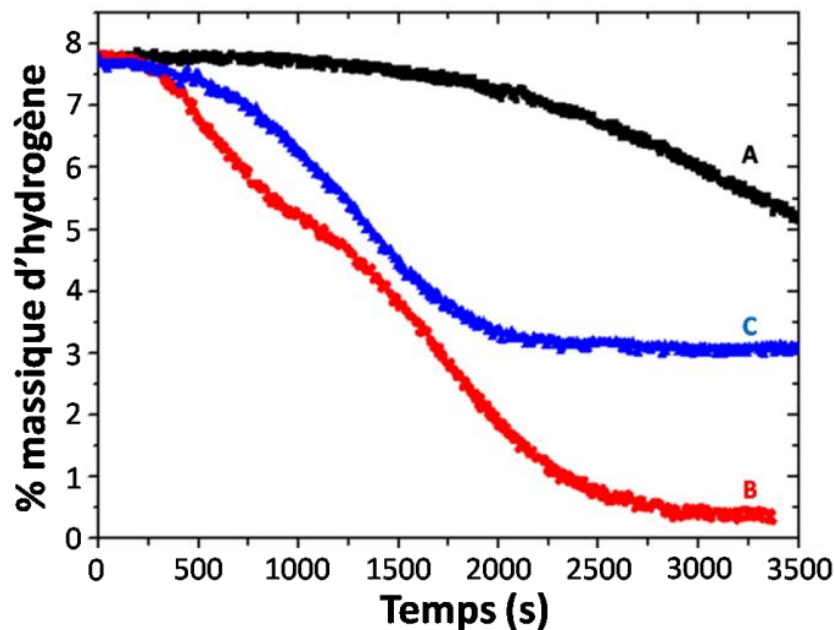


Fig.III.27. Cinétiques de désorption après hydruration du Mg commercial (A), Mg broyé 10h sous H₂ (B) et après 1h de rebroyage (C).

La diminution de la taille des particules par broyage (voir paragraphe III.2.1) a amélioré les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [17, 18]. Toutefois, le rebroyage d'une poudre fine conduit à une augmentation du taux d'oxyde de magnésium ce qui diminue le pourcentage massique d'hydrogène absorbé et désorbé.

Les cinétiques de sorption après 3 cycles d'activation des mélanges Mg + 5% et 10% massique de fibres de carbone sont présentées en figures III.28 et III.29.

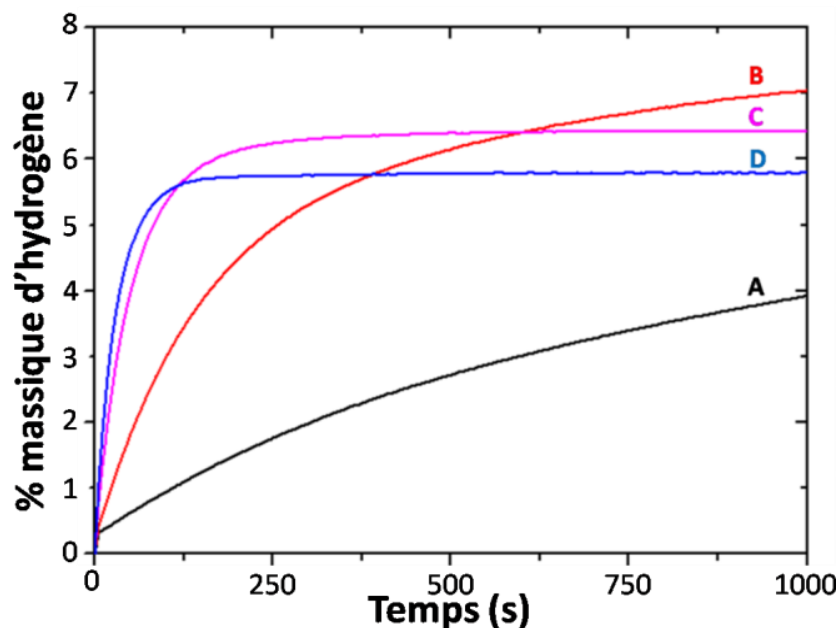


Fig.III.28. Cinétiques d'absorption à 300°C de Mg commercial (A), de Mg broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges Mg+ 5%*m* fC (C) et 10%*m* fC (D) broyés 10h sous H_2 .

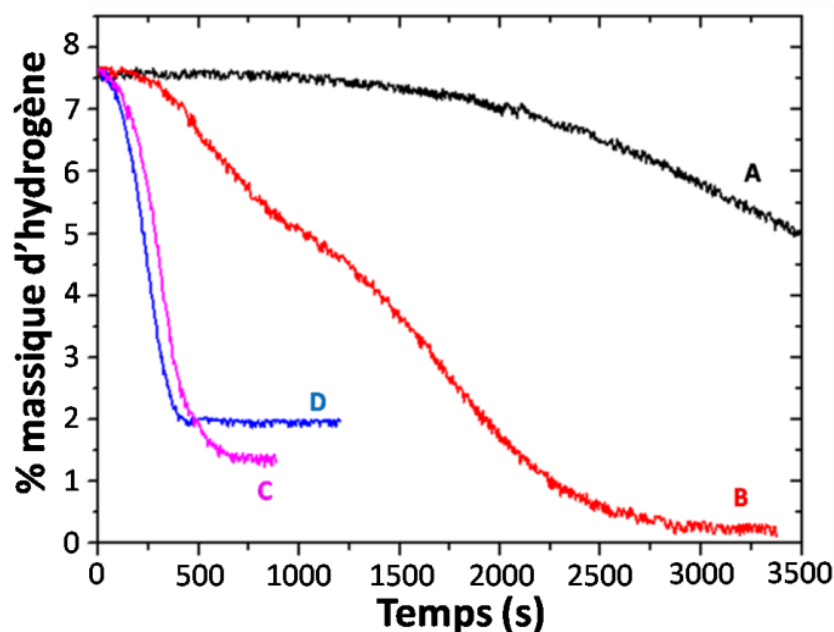


Fig.III.29. Cinétiques de désorption à 330°C après hydruration de Mg commercial (A), de Mg broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges Mg+ 5%*m* fC (C) et 10%*m* fC (D) broyés 10h sous H_2 .

L'ajout de fibres de carbone conduit à une amélioration des cinétiques de sorption mais également à une diminution de la capacité maximale de stockage (*e.g.* proportionnellement à la quantité de carbone ajoutée). L'ajout de 5% ou de 10% massique de fibres a donné des cinétiques très proches avec une perte plus importante de la capacité massique du matériau dans le 2^{ème} cas, donc un compromis doit toujours être fait entre la cinétique de sorption et la capacité de stockage. Ces résultats sont conformes aussi à ceux trouvés dans la littérature [9, 19-23]. Deux hypothèses peuvent être formulées : (i) soit les fibres de carbone aident à l'obtention de particules plus fines lors du broyage et créent ainsi de nouveaux chemins pour la pénétration de l'hydrogène ainsi que des surfaces de contact poudre/gaz plus importantes, (ii) soit le carbone joue le rôle de catalyseur à la surface des particules en aidant, par exemple, à la décomposition de la molécule de dihydrogène ou en empêchant la formation d'une couche d'oxyde.

De même, les cinétiques d'absorption/désorption des matériaux composites à base de MgH_2 ont été mesurées. Les résultats après 3 cycles d'activation sont présentés en figures III.30 et III.31. Etant plus fragile que le magnésium métallique, l'hydruure de magnésium a un comportement différent lors du broyage et plus encore avec les additifs. Ces derniers améliorent probablement moins l'efficacité du broyage (comme c'est le cas pour Mg). Ainsi, les cinétiques de sorption sont plus lentes après ajout d'additifs dans le cas de l'hydruure de magnésium car l'efficacité du broyage n'est pas améliorée par les additifs.

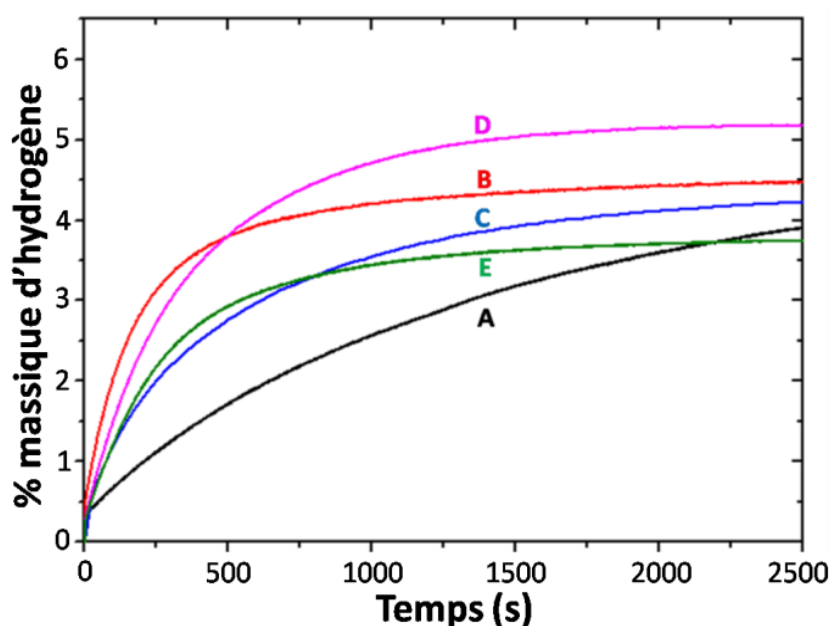


Fig.III.30. Cinétiques d'absorption à 300°C après déshydruration de MgH_2 commercial (A), MgH_2 broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges broyés 10h avec 10% m fC (C), G (D) et NB (E).

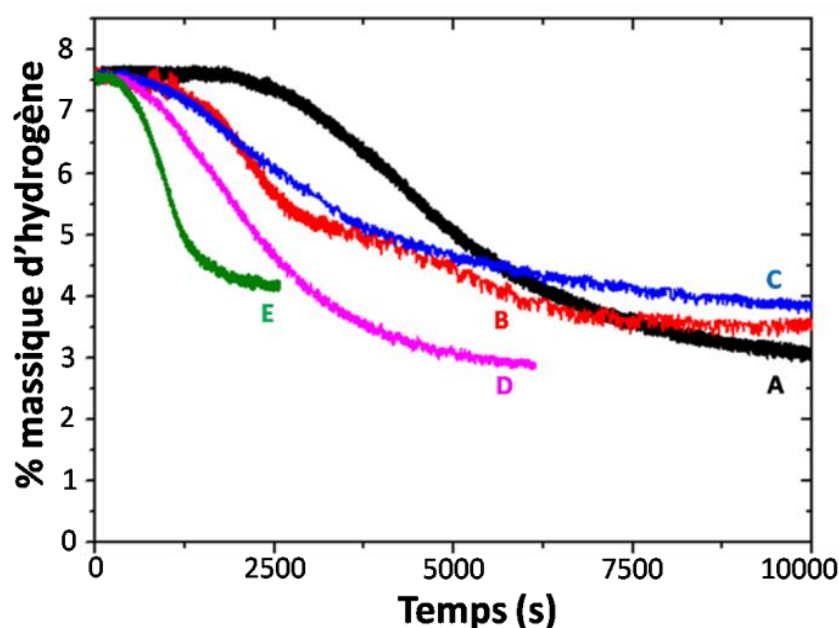


Fig.III.31. Cinétiques de désorption à 330°C de MgH_2 commercial (A), MgH_2 broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges broyés 10h avec 10% m fC (C), G (D) et NB (E).

NB : La préparation des composites à base de magnésium a été réalisée à l'ICMCB en France et ceux à base de MgH_2 au LCPM au Liban et dans des broyeurs et des conditions environnementales très légèrement différents. Ceci peut être une autre raison pour expliquer les différences obtenues.

L'étude des cinétiques d'hydruration et de déshydruration du magnésium a fait l'objet de plusieurs publications qui montrent que le mécanisme mis en jeu peut être décrit à l'aide de l'équation d'Avrami-Erofeev [24] (équation III.5).

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \quad (III.5)$$

Où F est la fraction d'hydrogène absorbée, k la constante de réaction à la température considérée et n une constante liée au mécanisme de réaction.

Cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$\ln[-\ln(1-F)] = \ln k + n \cdot \ln t \quad (III.6)$$

La courbe d'équation $\ln(-\ln(1-F)) = f(\ln(t))$ correspond à une droite de pente n dont l'ordonnée à l'origine dépend de la constante de vitesse k. Cette dernière, si elle est obtenue à différentes températures, permet de remonter à l'énergie d'activation de l'échantillon.

Pour chacune des températures d'absorption étudiées, les courbes $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ ont été tracées. Pour permettre un bon lissage de la courbe obtenue, seul le domaine $0,2 \leq F \leq 0,8$ est considéré. Cette approximation est en accord avec les travaux existants [25, 26].

Pour chaque température d'absorption, une droite a été obtenue. A titre d'exemple, les droites tracées à partir des données expérimentales à 200 et 300°C sont reportées en figure III.32.

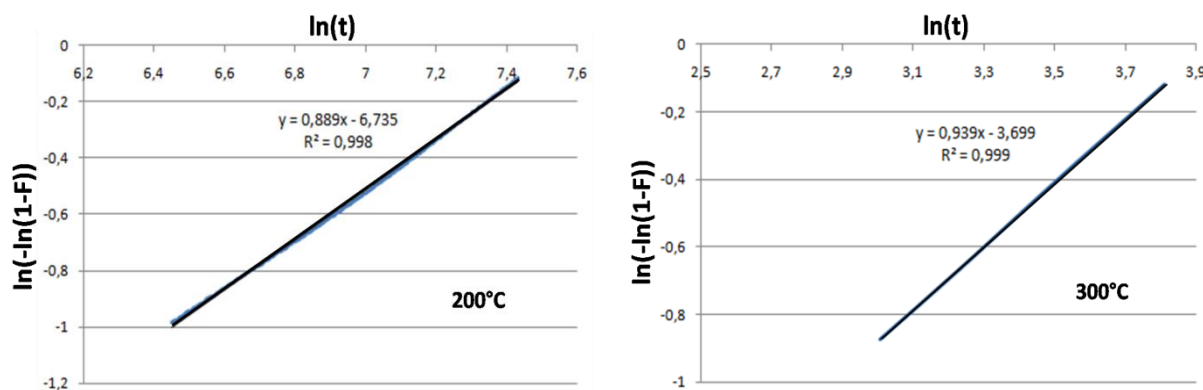


Fig.III.32. Courbes $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ relatives aux cinétiques d'absorption de la poudre de Mg/5%fc à 200°C (à gauche) et 300°C (à droite).

A partir des valeurs de k obtenues, l'énergie d'activation du mécanisme d'hydruration a pu être déterminée à l'aide d'une loi de type d'Arrhenius (équation IV.11).

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad (III.7)$$

La droite d'équation $\ln k = f(1/T)$, donnée en figure III.33, permet de calculer une énergie d'activation d'environ 68 kJ/mol H_2 .

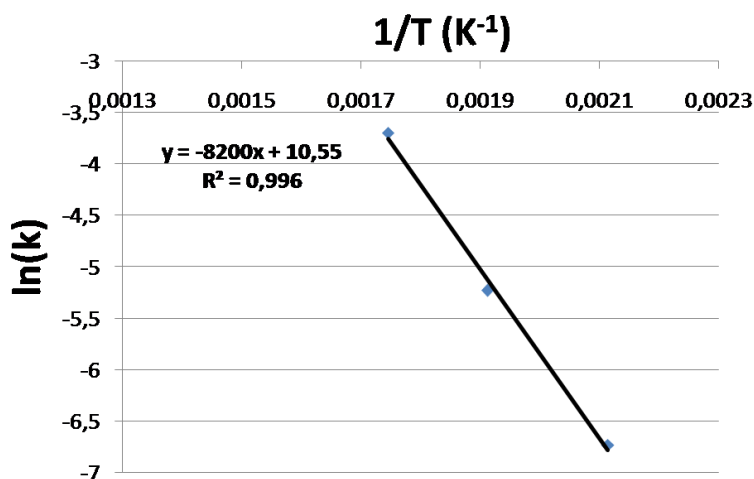


Fig.III.33. Détermination de l'énergie d'activation correspondant à l'hydruration de la poudre de Mg/5%fc.

Le tableau III.5 présente les énergies d'activation des réactions d'absorption des différentes poudres étudiées.

Echantillons	Matériaux à base de Mg				
	Commercial	Broyé 10h	Broyé 10h + 5% m. fC	Broyé 10h + 10% m. fC	
E _a (kJ/mol)	82	70	68	77	
Echantillons	Matériaux à base de MgH ₂				
	Commercial	Broyé 10h	Broyé 10h + 10% m G	Broyé 10h + 10% m fC	Broyé 10h + 10% m NB
E _a (kJ/mol)	94	69	84	78	77

Tab.III.5. Energies d'activation pour l'absorption en fonction des poudres utilisées.

A partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que le broyage mécanique (avec ou sans additifs) permet de diminuer l'énergie d'activation de la réaction d'absorption de Mg et de MgH₂ (après déshydruration). Après 10 h de broyage sans additifs, on remarque des valeurs proches pour Mg et MgH₂. Dans le cas des matériaux à base de Mg, l'addition de 5% m. de fibres de carbone couplé à un broyeur de 10 h conduit à une diminution l'E_a (absorption) par rapport au matériau (*i.e.* Mg) sans additifs. Un pourcentage de 10% massique de renfort carboné conduit lui à une énergie plus grande. Dans le cas des matériaux à base de MgH₂, l'ajout des additifs s'accompagne d'une augmentation de l'énergie d'activation par rapport à l'hydrure broyé seul.

Le tableau III.6 présente les ordres des réactions d'absorption de chaque matériau à différentes températures.

Echantillons	Ordre « n » de la réaction d'absorption d'hydrogène				
	T=200°C	T=250°C	T=280°C	T=300°C	T=330°C
Mg commercial		0,77		0,77	0,77
Mg broyé 10h	0,83	0,81		0,83	
Mg-5% m fC broyé 10h	0,89	0,90		0,94	
Mg-10% m fC broyé 10h	0,89	0,97		0,96	
MgH ₂ commercial			0,78	0,70	0,70
MgH ₂ broyé 10h		0,73	0,75	0,73	
MgH ₂ -10% m G broyé 10h		0,87	0,81	0,86	
MgH ₂ -10% m fC broyé 10h		0,89	0,73	0,71	
MgH ₂ -10% m NB broyé 10h		0,83	0,78	0,87	

Tab.III.6. Ordres des différentes réactions d'absorption des matériaux sous différentes températures.

Ce tableau montre que l'ordre « n » des réactions des matériaux à base de Mg et de MgH₂ varie entre 0,7 et 0,97. En plus pour un même matériau, une légère variation de n est observée en modifiant la température de la réaction. Ceci montre que le déroulement (*i.e.* chemin de réaction) de l'absorption est identique quelque soit la température.

III.3.3. Diffusivité thermique

III.3.3.1. Mise en forme des matériaux

Le but de cette mesure est double : (i) comparer s'il y a une amélioration de la conductivité thermique après insertion de 10% massique de carbone dans la matrice MgH_2 et (ii) vérifier que l'orientation du renfort carboné peut améliorer le transport de chaleur. Le dispositif de mesure utilisé à l'ICMCB ne disposant que des porte-échantillons cylindriques de diamètre 6, 10 et 12 mm, les mesures sont faites sur des échantillons de 6 mm de diamètre et d'une épaisseur ne dépassant pas 3 mm. Ceci permet une mesure de la diffusivité thermique axiale (A). Pour la diffusivité radiale, nous avons utilisé des pastilles cubiques de 8 mm de côté (B) ou encore des pastilles cylindriques de diamètre 10 mm (C) que nous avons usinées manuellement pour avoir 2 faces perpendiculaires dans le sens de l'orientation des fibres. Le schéma de la figure III.34 résume ces différents types d'échantillons.

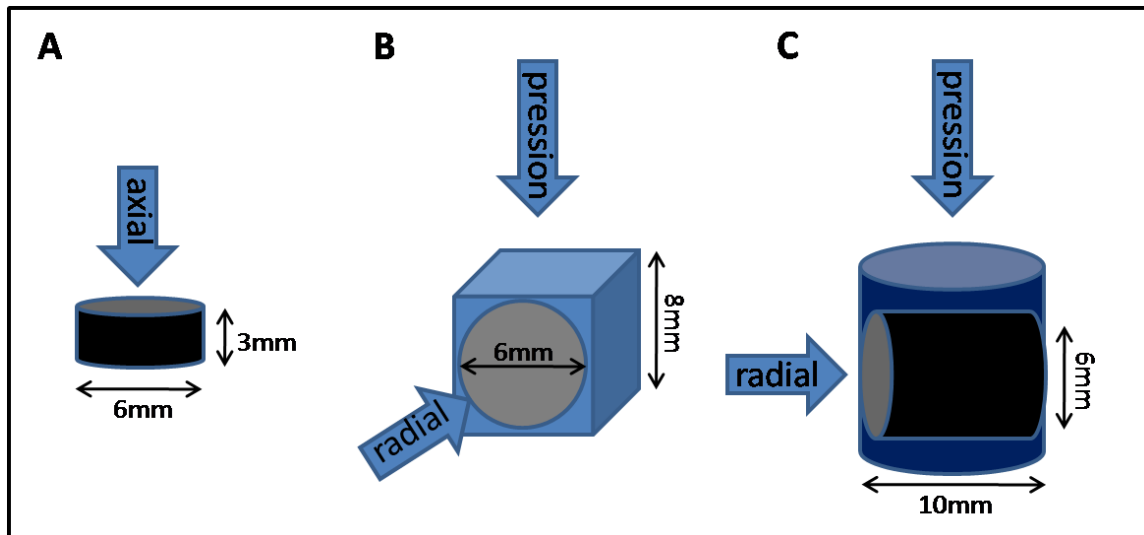


Fig.III.34. Schéma décrivant la méthode adaptée pour réaliser la mesure des diffusivités thermiques axiales et radiales des matériaux à base de MgH_2 .

III.3.3.2. Calcul et résultats de conductivité thermique

Pour obtenir la valeur de conductivité thermique à partir d'une mesure de diffusivité, nous utilisons la relation suivante :

$$\lambda = D \cdot \delta \cdot C \quad (III.8)$$

avec « λ » la conductivité thermique du matériau en $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, « D » la diffusivité thermique en (m^2/s) , « δ » la masse volumique du matériau en $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ et « C » la capacité thermique massique du matériau en $(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$.

Considérons par exemple le matériau composite $\text{MgH}_2/10\% \text{m. fC}$ élaboré par coulage en bande : ses diffusivités axiale et radiale ont été mesurées en fonction de la température et les tableaux III.7 et III.8 regroupent tous les paramètres nécessaires pour le calcul des conductivités thermiques axiale et radiale correspondantes.

T (K)	$D_{\text{axial}} (\text{m}^2/\text{s})$	$\delta_{\text{axial}} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$			$C_{(T)} [27]$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	λ_{axial} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
		$\delta_{(\text{densité } 100\%)}$	% densité	δ_{axial}		
373	$2,60 \cdot 10^{-7}$	1480	77	1139,6	1520	0,5
423	$2,30 \cdot 10^{-7}$	1480	77	1139,6	1691	0,4
473	$2,29 \cdot 10^{-7}$	1480	77	1139,6	1786	0,4
523	$1,88 \cdot 10^{-7}$	1480	77	1139,6	1938	0,4

Tab.III.7. Données nécessaires au calcul de la conductivité axiale de $\text{MgH}_2/10\% \text{fC}$ formé par CEB.

T (K)	$D_{\text{radial}} (\text{m}^2/\text{s})$	$\delta_{\text{radial}} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$			$C_{(T)} [27]$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	λ_{radial} ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
		$\delta_{(\text{densité } 100\%)}$	% densité	δ_{radial}		
373	$13,17 \cdot 10^{-7}$	1480	70	1036	1520	2,1
423	$11,46 \cdot 10^{-7}$	1480	70	1036	1691	2,0
473	$10,07 \cdot 10^{-7}$	1480	70	1036	1786	1,9
523	$8,59 \cdot 10^{-7}$	1480	70	1036	1938	1,7

Tab.III.8. Données nécessaires au calcul de la conductivité radiale de $\text{MgH}_2/10\% \text{fC}$ formé par CEB.

La figure III.35 montre une comparaison entre la conductivité thermique théorique de MgH_2 parfaitement dense (A), et celles (*i.e.* axiales (B) et radiales (C)) de $\text{MgH}_2/10\% \text{m. fC}$ formé par coulage en bande. La conductivité radiale est améliorée d'un facteur 7 à 100°C par rapport à celle de MgH_2 , alors que le matériau n'est dense qu'à 70%. L'autre avantage est que la conductivité axiale n'a que peu évolué, ce qui nous permet d'avoir une sorte d'isolation dans les parois extérieures si ce matériau est utilisé dans un réservoir de véhicule. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par A. Chaise [17] où l'addition du graphite naturel expansé a amélioré la conductivité thermique d'un facteur de 30 dans le sens radial. La légère diminution de la conductivité thermique avec la température est due à la diminution de la conductivité du carbone.

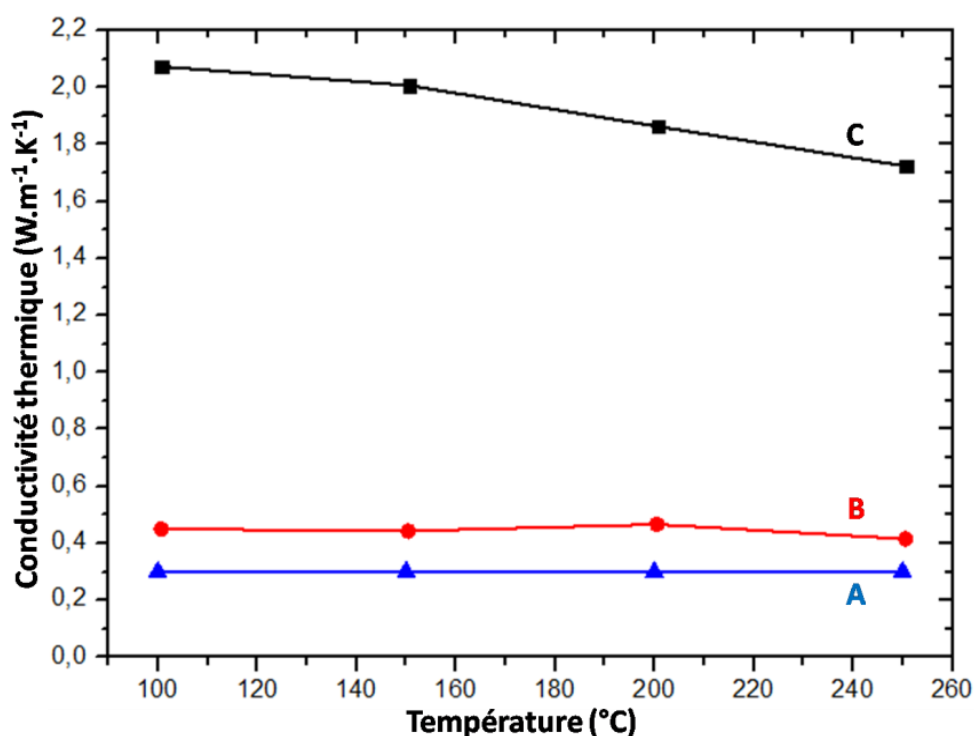


Fig.III.35. Conductivité thermique théorique de MgH_2 (A), et de celles de $\text{MgH}_2/10\%$ fC formés par CEB dans la direction axiale (B) et radiale (C).

Les valeurs de conductivité thermique des matériaux composites densifiés par frittage flash (SPS) sont présentées en figure III.36. Nous remarquons que les courbes B, D et F correspondants respectivement à MgH_2 nanométrique, MgH_2 nano/10% fC (axiale) et MgH_2 nano/10% fC (radiale) présentent des conductivités thermiques plus importantes que A, C et E correspondants respectivement à MgH_2 micrométrique, MgH_2 micro/10% fC (axiale) et MgH_2 micro/10% fC (radiale). Cette amélioration de la conductivité est directement liée à l'augmentation de la densité relative du matériau (les poudres nanométriques se densifient plus facilement, cf tableau III). De plus, la conductivité de MgH_2 pur densifié par SPS représentée par les courbes A et B est plus grande que la conductivité théorique de MgH_2 ($0,3 \text{ W/m.K}$), bien que la densité obtenue par SPS n'ait pas dépassé 82%. Ceci peut sembler étonnant mais rappelons que la densification a lieu à 300°C et que l'utilisation d'un courant électrique intense peut créer localement des élévations de température conduisant à une déshydruration partielle. La présence de magnésium métallique conduirait alors à une augmentation de la conductivité thermique. (*i.e.* $\lambda_{\text{Mg}} = 156 \text{ W/m.K} \gg \lambda_{\text{MgH}_2}$).

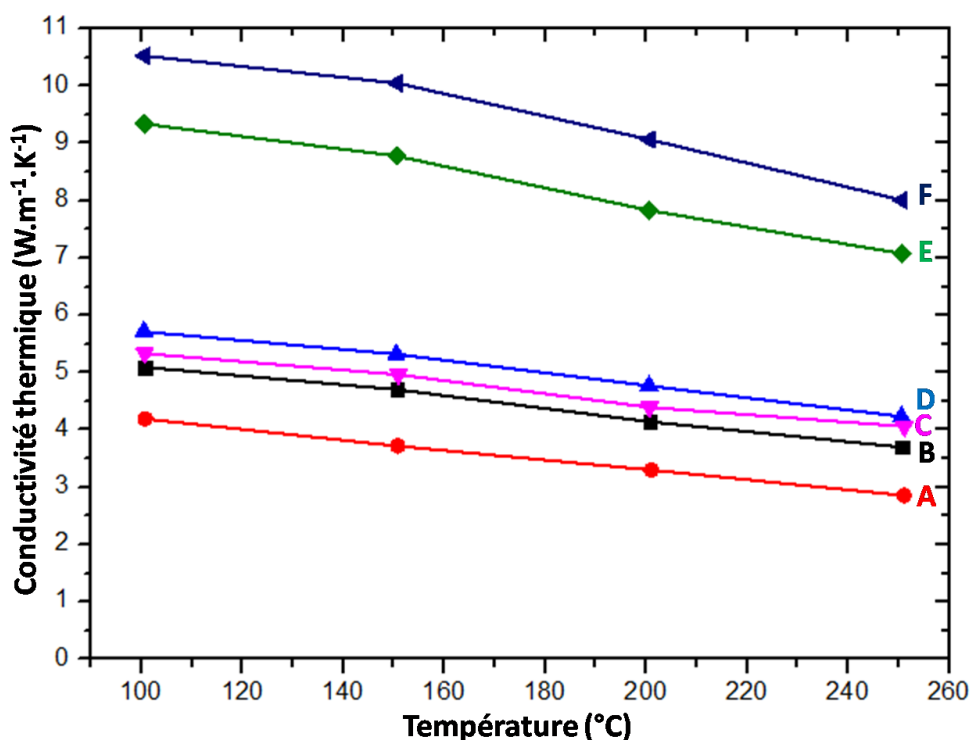


Fig.III.36. Conductivités thermiques de $\mu\text{-MgH}_2$ (A), nano-MgH_2 (B), $\mu\text{-MgH}_2/10\% \text{ fC}$ (axiale) (C), $\text{nano-MgH}_2/10\% \text{ fC}$ (axiale) (D), $\mu\text{-MgH}_2/10\% \text{ fC}$ (radiale) (E) et $\text{nano-MgH}_2/10\% \text{ fC}$ (radiale) (F) formés par SPS, en fonction de la température.

Ces résultats ne peuvent pas être comparés directement avec ceux obtenus pour les matériaux synthétisés par coulage en bande en raison de la présence d'une plus grande quantité de magnésium après SPS. Toutefois, nous observons une amélioration de la conductivité radiale d'un facteur proche de 2 par rapport à MgH_2 seul. Rappelons que ce facteur était de 7 pour le matériau synthétisé par coulage en bande. Cela tend à démontrer une plus faible tendance à l'orientation des fibres de carbone lors du frittage SPS par rapport à la méthode de coulage en bande.

La figure III.37 représente un schéma des orientations des fibres de carbone obtenues par SPS et par coulage en bande.

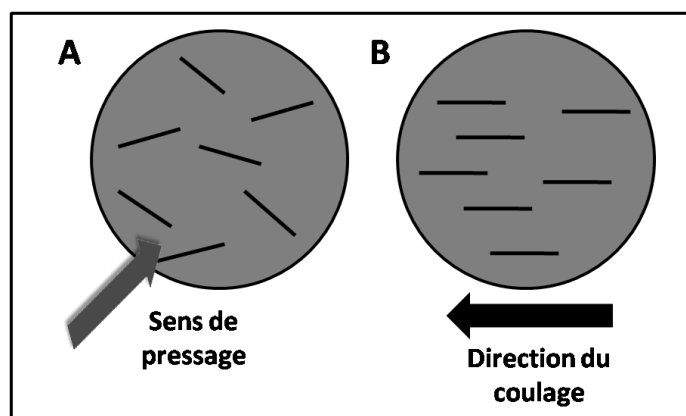


Fig.III.37. Orientations des fibres de C par SPS (A) et par coulage en bande (B).

Par coulage en bande, on obtient une orientation des fibres dans le plan de la bande et dans la direction du coulage, tandis que par SPS l'orientation des fibres ne se fait que dans le plan perpendiculaire à la direction de densification.

Une autre affirmation est que l'hydruration non totale du magnésium pur (*i.e.* sans additifs) peut être un avantage pour les cinétiques d'absorption et de désorption. En effet, la présence d'un pourcentage de Mg (bon conducteur thermique) à la fin de l'étape d'hydruration sert à évacuer la chaleur induite par la réaction exothermique. Sans cette évacuation, le système s'approche de l'équilibre Mg/MgH₂ et la réaction d'absorption de l'hydrogène devient très lente. La présence du magnésium métallique dès le début du cycle de déshydruration est aussi bénéfique, dans ce cas Mg participera au chauffage de son hydrure (mauvais conducteur thermique) présent dans le milieu.

Les conductivités thermiques des mêmes matériaux composites frittés par pressage à froid ont été mesurées. Ceci nous permet de mieux comprendre l'effet du frittage et l'effet de l'utilisation des fibres de carbone décorées avec du cuivre. La figure III.38 montre les résultats obtenus pour les matériaux composites MgH₂/10% m. fC (B), MgH₂/10% m. fC (Cu) (C) et MgH₂/10% m. fC formé par broyage mécanique (D). Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus pour MgH₂ seul (A).

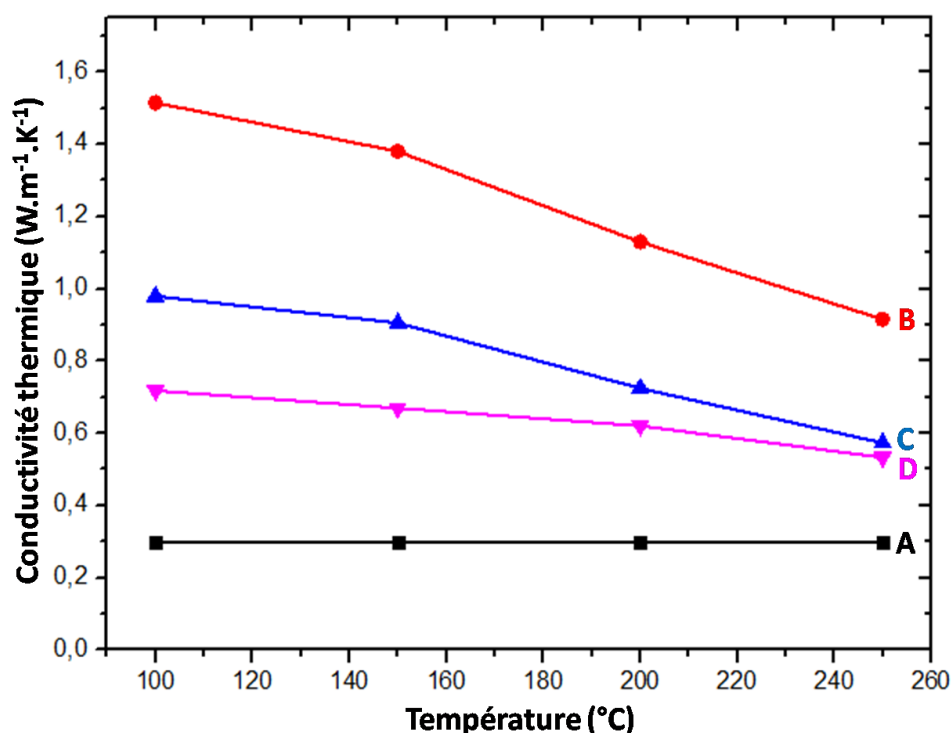


Fig.III.38. Conductivité thermique de MgH₂ (A) de MgH₂ +10% fC (B), MgH₂ +10% fC (décorées Cu) (C) et MgH₂ +10% fC broyé mécaniquement (D) en fonction de la température.

L'ajout du carbone améliore la conductivité thermique même quand les densités ne sont pas de 100%. En comparant les courbes B et C, nous remarquons que l'ajout des fibres de carbone décorées avec du cuivre (C) n'améliore pas les propriétés thermiques par rapport à l'ajout de fibres non-décorées (B). Cela ne signifie pas que l'hypothèse mentionnée au paragraphe III.2.4.2 (méthode de décoration) est fausse car en raison de la masse volumique élevée du cuivre ($8,96 \text{ g.cm}^{-3}$) par rapport à celle des fibres de carbone ($1,8 \text{ g.cm}^{-3}$), l'ajout dans les 2 cas de 10% en masse de fibres (décorées ou non) ne correspond pas à la même quantité de fibres de carbone ajoutées dans les 2 cas. Rappelons aussi que les fibres utilisées ont une conductivité thermique ($600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) plus élevée que celle du cuivre ($380 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Dans le cas où les fibres de carbone ont été broyées (courbe D), la forme de baguettes des fibres n'est pas conservée mais la matrice et le renfort sont très bien mélangés (*i.e.* mélange très homogène), nous obtenons une plus faible augmentation de la conductivité thermique par rapport aux 2 cas précédents.

III.4. Conclusion

Un broyage mécanique de magnésium (pureté 99,7%) sous 10 bars d' H_2 pendant 10 heures suivi d'un traitement thermique à 350°C sous 50 bars d' H_2 pendant 6 heures est adapté pour la formation d'hydru de magnésium nanométrique. 1h de rebroyage supplémentaire est utile pour diminuer la taille des cristallites mais cela s'accompagne d'une diminution de la capacité de stockage en raison de la formation d'oxyde de magnésium.

Une durée de broyage sous hydrogène inférieure à 5h était insuffisante pour l'activation du magnésium et la formation de l'hydru restait incomplète même après une quinzaine d'heures de traitement thermique.

Les matériaux composites à base de Mg et de MgH_2 ont été préparés par broyage mécanique avec des renforts types fibres de carbone, graphite et nitrure de bore, en utilisant les mêmes conditions de préparation que celles utilisées pour MgH_2 .

Pour la synthèse (et/ou la mise en forme) du matériau composite $\text{MgH}_2/10\%\text{fC}$, nous avons utilisé la méthode classique de métallurgie des poudres avec un frittage libre, un frittage flash SPS ou encore la méthode de coulage en bande.

Le frittage libre conduit à un mauvais contact à l'interface Mg/C ce qui peut aboutir à des propriétés physiques (notamment des propriétés de conduction) médiocres. Une décoration

des fibres de carbone par du cuivre (qui facilite le contact entre la matrice et le renfort, *i.e.* le contact Cu/Mg) a été réalisée avec succès.

Par frittage flash (spark plasma sintering), nous avons pu densifier nos matériaux dans des temps extrêmement courts (5 min) et à des températures relativement basses (300°C). Cela nous a permis d'éviter la croissance cristalline. Nous avons également pu réaliser des matériaux sous forme de cubes en utilisant cette méthode.

La méthode de coulage en bande a été utilisée pour préparer le matériau composite Mg/10% fC avec l'avantage de permettre une orientation 2D des fibres de carbone à l'intérieur de la matrice MgH₂. Cette orientation a conduit à une conductivité thermique 7 fois supérieure à celle de MgH₂ dans le sens radial.

Les cinétiques de sorption des matériaux synthétisés ont été mesurées. Dans le cas des composites à base de Mg, de très bonnes cinétiques d'absorption et de désorption ont été mesurées notamment lorsque nous avons ajouté des additifs lors du broyage. Ce n'est pas le cas pour les composites à base d'hydrure. Cela peut être dû à la différence de comportement mécanique des 2 poudres (MgH₂ est fragile alors que Mg est ductile). Toutefois, les conditions de synthèse n'ont pas été rigoureusement identiques ce qui rend la comparaison plus complexe. Néanmoins, dans tous les cas, le broyage mécanique améliore les cinétiques d'hydruration en raison (i) des défauts créés dans le matériau et (ii) de la réduction des tailles des particules et des cristallites.

III.5. Perspectives

- Amélioration de la méthode de coulage en bande qui reste un peu délicate et difficile à l'appliquer avec une matrice MgH₂ à l'échelle industrielle.
- Orientation des fibres de carbone dans la matrice MgH₂ par simple passage au laminoir en utilisant un liant, sans casser les fibres.

Références Bibliographiques du Chapitre III

- [1] Association Française de l'Hydrogène, www.afhypac.org. (consulté le 19-02-2012)
- [2] H. Imamura, K. Masanari, M. Kusuhashi, H. Katsumoto, T. Sumi, Y. Sakata, *High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling*, J Alloy Compd, 386 (2005) 211–216.
- [3] B. Bogdanovic, K. Bohmhamme, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen et al, *Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system*, J Alloy Compd, 282 (1999) 84–92.
- [4] Y. Kojima, Y. Kawai, T. Haga, *Magnesium-based nano-composite materials for hydrogen storage*, J Alloy Compd, 424 (2006) 294–298.
- [5] C. Stan, E. Andronescu, D. Predoi and J.-L. Bobet, *Structural and hydrogen absorption/desorption properties of $YNi_{4-x}Al_xMg$ compounds (with $0 \leq x \leq 1.5$)*, J Alloy Compd, 461 (2008) 228–234.
- [6] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 –Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems*, J. Alloy. Compd., 292 (1999) 247-252.
- [7] S. Tuncel, J.G. Roquefère, C. Stan, J.L. Bobet, B. Chevalier, E. Gaudin, R.D. Hoffmann, Ute Ch. Rodewald, R. Pöttgen, *Rare earth metal rich magnesium compounds RE_4NiMg ($RE=Y, Pr-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) Synthesis, structure, and hydrogenation behavior*, J. Solid State Chem., 182 (2009) 229-235.
- [8] I.P. Jain, Ch. Lal, A. Jain, *Hydrogen storage in Mg: A most promising material*, Int. J. Hydrogen Energ., 35 (2010) 5133-5144.
- [9] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olives, S. Garrier, *Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite*, Int. J. Hydrogen Energ., 34 (2009) 8589-8596.
- [10] Wu CZ, Wang P, Yao X, Liu C, Chen DM, Lu GQ, *Effect of carbon/non-carbon addition on hydrogen storage behavior of magnesium hydride*, J. Alloys Compd., 414 (2006) 259-264.
- [11] M.H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue, J. Huot, R. Schulz, *Effect of ball milling on the corrosion resistance of magnesium in aqueous media*, Electrochim Acta, 49 (2004) 2461-2470.
- [12] L. Yongan, W. Xinhua, D. Zhaohui, L. Haizhen, L. Shouquan, G. Hongwei, Y. Mi, *Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with $AlCl_3$* Energy, 53 (2013) 147-152.
- [13] C.S. Goh, J. Wei, L. C. Lee, M. Gupta, *Development of novel carbon nanotube reinforced magnesium nanocomposites using the powder metallurgy technique*, Nanotechnology, 17 (2006) 7-12.

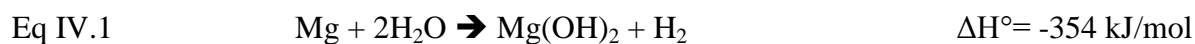
- [14] M. Omori, H. Sakai, A. Okubo, M. Kawahara, M. Tokita, T. Hirai, *Preparation of functional gradient materials by Spark Plasma Sintering*, Symposium of Materials Research Society of Japan, 1994.
- [15] J. Schmidt, R. Niewa, M. Schmidt, Y. Grin, *Spark Plasma Sintering effect on the decomposition of MgH_2* , J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 1870-1874.
- [16] R. C. Lamet, J. L. Kardos, *The permeability of aligned and cross-ply fiber beds during processing of continuous fiber composites*, ASC ann. Tech. Conf., 5 (1988) 356-360.
- [17] A. Zaluska, L. Zaluski, J. Ström-Olsen, *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*, J. Alloy. Compd., 288 (1999) 217-225.
- [18] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. van Neste, R. Schulz, *Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride*, J. Alloy. Compd., 293-295 (1999) 495-500.
- [19] M.A. Lillo-Rodenas, Z.X. Guo, K.F. Aguey-Zinsou, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Effects of different carbon materials on MgH_2 decomposition*, Carbon, 46 (2008) 126-137.
- [20] H. Imamura, N. Sakasai, T. Fujinaga, *Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials*, J. Alloy. Compd., 253-254 (1997) 34-37.
- [21] J. Huot, M.L. Tremblay, R. Schulz, *Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials*, J. Alloy. Compd., 356-357 (2003) 603-607.
- [22] Z.G. Huang, Z.P. Guo, A. Calka, D. Wexler, J. Wu, P.H.L. Notten, *Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH_2 /graphite composite*, Mater. Sci. Eng. A, 447 (2007) 180-185.
- [23] J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, P. Stefanov, P. Peshev P, *Hydrogen sorption properties of graphite-modified magnesium nanocomposites prepared by ball-milling*, J. Alloy. Compd., 366 (2004) 298-302.
- [24] T.J.W. De Bruijn, W.A. De Jong, P.J. Van den berg, *Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments*, Thermochemica acta, 45 (1981) 315-325.
- [25] R.A. Varin, T.C. Zujko, Z. Wronski, *Particle size, grain size and γ - MgH_2 effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling*, Nanotechnology, 17 (2006) 3856-3865.
- [26] M. Au, J. Wu, Q. Wang, *The hydrogen storage properties and the mechanism of the hydriding process of some multi-component magnesium- base hydrogen storage*, Int. J. Hydrogen Energ., 20 (1995) 141-150.
- [27] <http://kinetics.nist.gov/janaf/html/H-056.html>; JANAF table for MgH_2 .

Chapitre IV

Production délocalisée de l'hydrogène

IV.1. Introduction

Le magnésium et surtout l'hydrure de magnésium peuvent être considérés comme des matériaux prometteurs pour la production d'hydrogène par hydrolyse. Les réactions qui prennent place sont les suivantes :



L'avantage principal de cette méthode est le faible coût des poudres initiales et du procédé ; par contre, cette réaction est souvent incomplète en raison de la formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium à la surface du métal ou de son hydrure rendant ainsi la cinétique très lente.

Dans le but d'améliorer le rendement en hydrogène et la vitesse de la réaction, nous avons fait varier différents paramètres: i. le pH, ii. la température, iii. la taille des particules et iv. l'utilisation ou non des ultrasons. La majorité des essais ont été effectués en utilisant de l'hydrure de magnésium mais à titre de comparaison, quelques expériences ont été réalisées sur du magnésium métallique.

IV.2. Expérimental

IV.2.1. Description du montage utilisé pour cette étude

A l'aide du montage expérimental de la figure IV.1, la cinétique et le rendement en hydrogène de la réaction d'hydrolyse du magnésium et de son hydrure ont été étudiés. Le montage se compose de deux sections, l'une nommée réacteur (où se déroule la réaction d'hydrolyse) et l'autre nommée collecteur pour la mesure du taux de gaz dégagé. Le réacteur est composé d'un ballon de 100 cm³ où la poudre, l'eau et les additifs sont mélangés. Le ballon est placé dans un bain d'eau thermostaté et un thermomètre est plongé de façon à être en contact avec la solution. Le collecteur est constitué d'une éprouvette graduée de 100 cm³ remplie d'eau ; cette partie est aussi plongée dans un bain d'eau. Le réacteur et le collecteur sont reliés par un tube en verre ayant un diamètre interne de 2 mm et une longueur de 500 mm.

L'hydrogène généré au cours de l'expérience dans le réacteur traverse le tube en verre et est collecté dans l'éprouvette. La quantité d'hydrogène produite est évaluée à partir du volume d'eau substitué. Le changement de volume est étudié en fonction du temps de façon manuelle. Un dispositif de lecture optique permettrait d'automatiser le système.

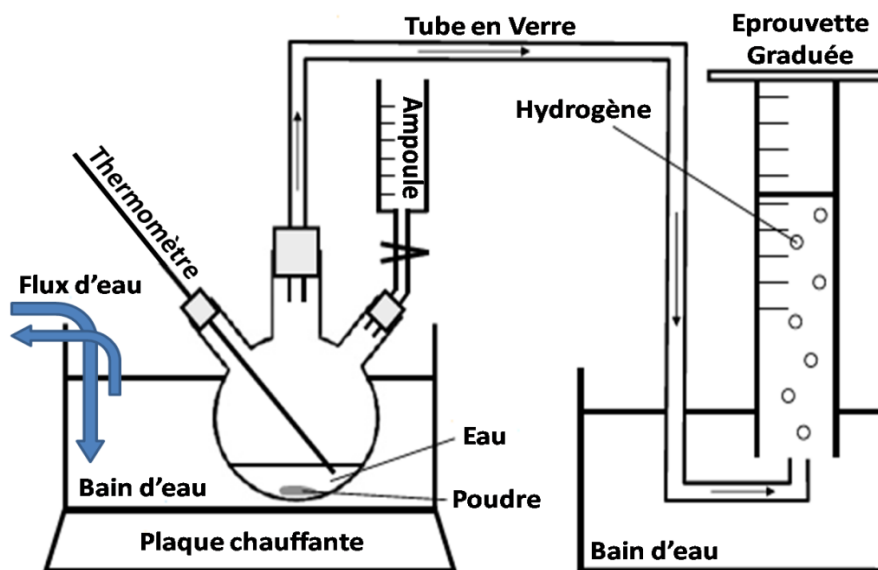


Fig.IV.1. Schéma représentatif du montage utilisé pour étudier la réaction d'hydrolyse du magnésium et de son hydruure.

Le degré d'avancement de la réaction dans le cas de MgH_2 , noté "f", peut être calculé par l'équation suivante:

$$\text{Degré d'avancement de la réaction; } f(\%) = \frac{V(H_2).P.M(MgH_2)}{2\theta(MgH_2).m(MgH_2).R.T} \times 100 ;$$

Où $V(H_2)$, P , $M(MgH_2)$, $\theta(MgH_2)$, $m(MgH_2)$, R et T représentent respectivement le volume de gaz mesuré (m^3), la pression normale ($\sim 1.10^5$ Pa), la masse molaire de MgH_2 (e.g. 26,31 $g.mol^{-1}$), la pureté de MgH_2 (=1 sauf dans le cas des mélanges MgH_2 /additifs), la masse de MgH_2 introduite (g), la constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et la température du gaz (i.e. température ambiante en K).

Nous avons utilisé à chaque fois 20 mg de poudre (pesée précisément) ce qui correspond au maximum à 36,47 cm^3 d'hydrogène dégagé théoriquement à température ambiante dans le cas de MgH_2 et à 19,7 cm^3 dans le cas de Mg. Aucun test chimique n'a été fait pour vérifier la nature du gaz dégagé. Toutefois, en approchant une flamme, nous avons pu vérifier que c'était un combustible (pour faire la différence avec la vapeur d'eau).

IV.2.2. La réaction entre MgH_2 et l'eau ultrapure

La réaction entre MgH_2 et l'eau ultrapure, qui servira de référence (ou d'étalon) a été étudiée. Pour cela, 20 mg de MgH_2 commercial non broyé (sigma aldrich, 98%) sont mélangés avec 50 mL d'eau ultrapure (pH=7) à température ambiante. Après 30 minutes, la poudre a été séchée et caractérisée par spectroscopie d'électron Auger (profil en profondeur) (figure IV.2).

Le taux d'oxygène diminue au-delà de 600 nm de profondeur, ce qui s'explique par la formation, en surface, d'une couche d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)_2 empêchant la réaction de progresser.

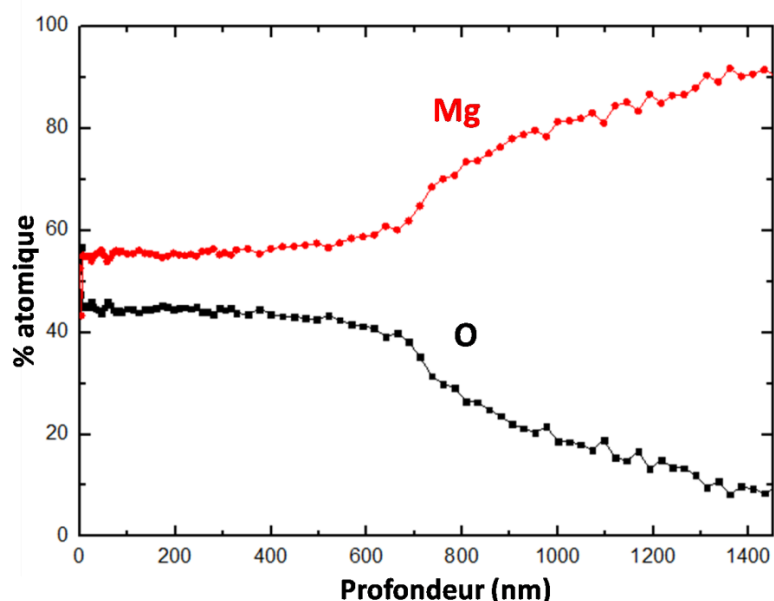


Fig.IV.2. Spectroscopie d'électron Auger sur de la poudre de MgH_2 après 30 minutes dans l'eau pure. Mise en évidence de la formation de Mg(OH)_2 à la surface de MgH_2 .

IV.2.3. Effet du pH

Différents pH (1, 2 et 3) ont été réalisés en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl) à l'eau ultrapure (pH=7) afin d'étudier l'effet de l'acidité sur (i) la cinétique et (ii) le rendement en H_2 de la réaction d'hydrolyse. Les poudres et les solutions acides sont mélangées dans le réacteur à l'aide d'un barreau aimanté. Le système est parfaitement clos.

Le flux d'eau dans le bain du réacteur permet de maintenir la température constante (*i.e.* T ambiante). Avant chaque expérience, le volume à $t=0$ s est mesuré puis le dégagement gazeux dans le collecteur est mesuré à intervalle de temps régulier ($t_{\text{total}} = 30$ minutes).

La figure IV.3 montre que la cinétique et le rendement de la réaction sont améliorés en diminuant le pH (*i.e.* en augmentant la concentration d'HCl).

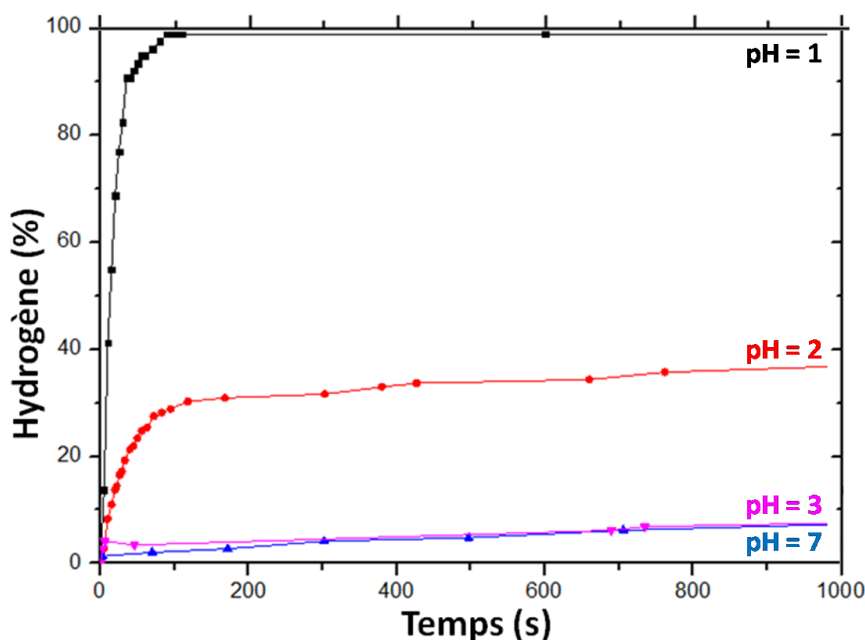


Fig.IV.3. Rendement de production d' H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 à différents pH.

On peut conclure qu'à pH=1 la réaction d'hydrolyse est complète avec une cinétique très rapide (100% H_2 dégagé après seulement 100 s). Le produit final est une poudre blanche. Le diffractogramme des rayons X du produit obtenu à pH=1, présenté en figure IV.4, démontre la présence de $Mg(OH)_2$ de faible cristallinité.

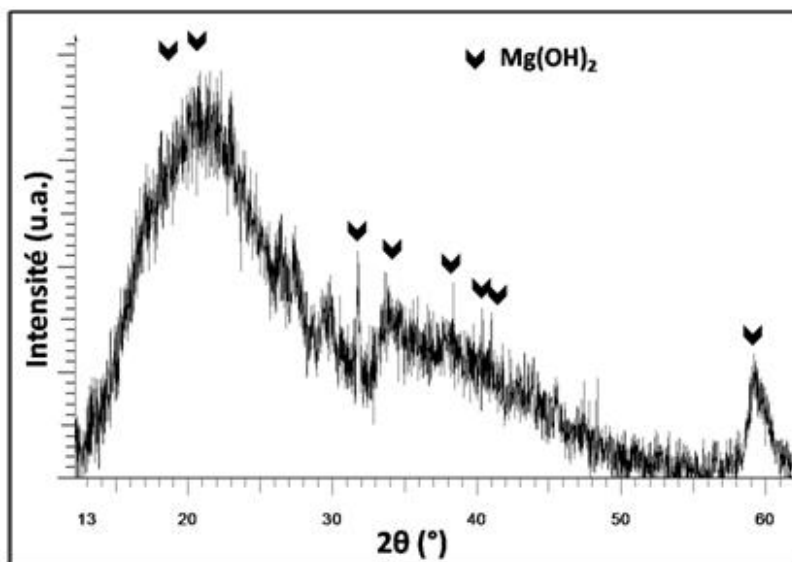


Fig.IV.4. Diffractogramme de rayons X de la poudre après hydrolyse de MgH_2 à pH = 1.

Afin de mieux comprendre l'effet du pH, des tests à pH=2 ont été faits en utilisant différents acides (*e.g.* acide nitrique (HNO_3) et acide sulfurique (H_2SO_4)). La figure IV.5 montre les 3 courbes de cinétiques d'hydrolyse correspondantes. On remarque que l'utilisation de H_2SO_4 permet une cinétique d'hydrolyse plus rapide, avec une quantité d'hydrogène libérée plus importante.

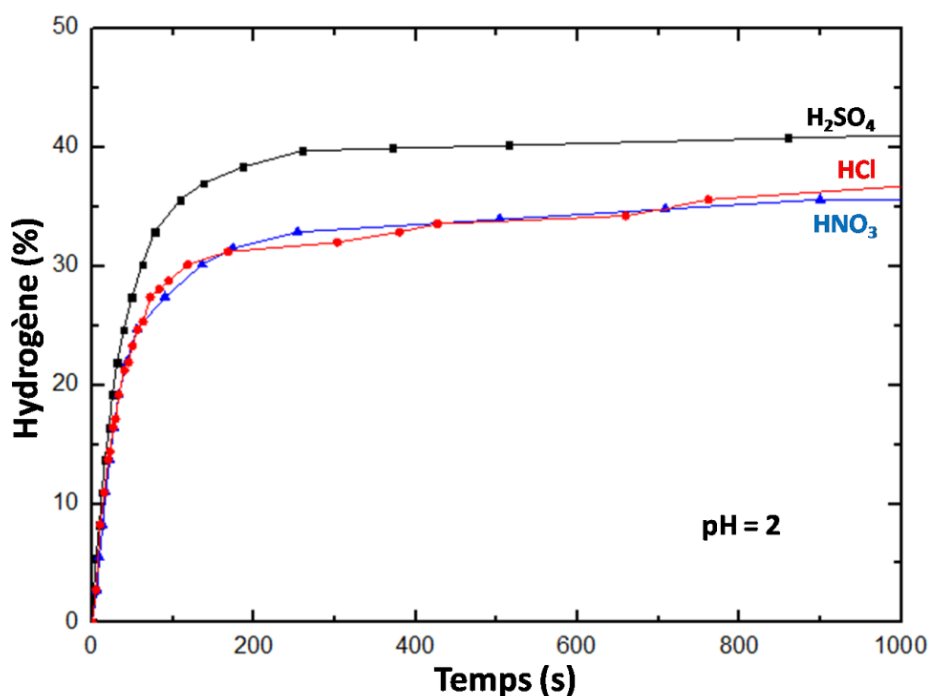


Fig.IV.5. Rendement de production d' H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 à $pH=2$ en utilisant HCl , HNO_3 et H_2SO_4 comme acides.

Les diffractogrammes de rayons X (figure IV.6) ne montrent pas la formation de $MgCl_2$ (à $pH = 2$) mais seulement de $Mg(OH)_2$, lorsque l'on utilise HCl comme acide. Ce résultat est confirmé par analyse en spectroscopie de photoélectrons X (XPS) (tableau IV.1). De la même manière, les espèces $Mg(NO_3)_2$ et $MgSO_4$ n'ont pas été détectées dans le cas de l'utilisation de HNO_3 et H_2SO_4 respectivement. Donc, le contre-ion ne joue pas le rôle d'agent complexant.

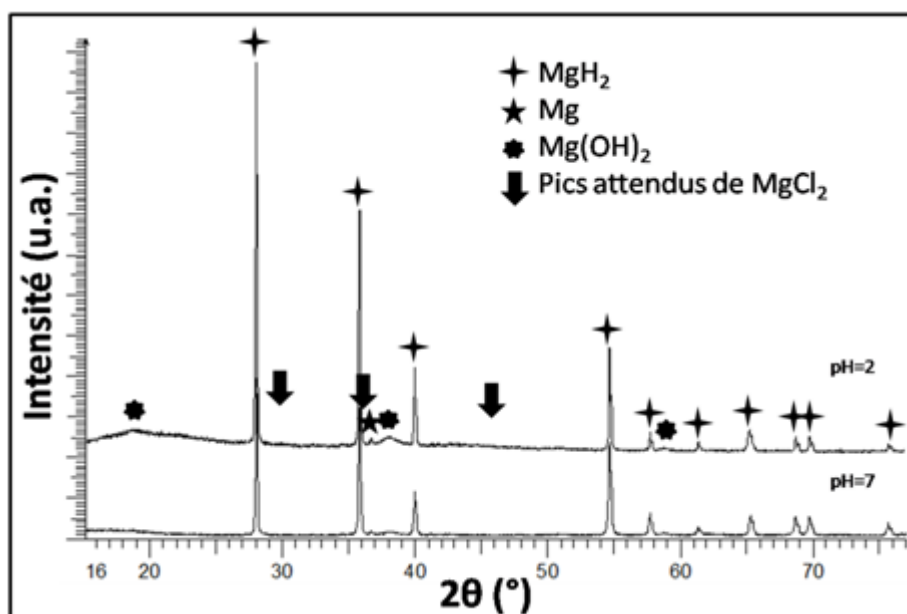


Fig.IV.6. 2 Diffractogrammes X montrant la formation de $Mg(OH)_2$ pour une hydrolyse à $pH = 2$ et 7.

	H ₂ O	HCl	H ₂ SO ₄
Noms	% At.	% At.	% At.
Mg2p	26	33	31
C1s	19	6	12
C1s	3	1	3
O1s	52	59	54
Cl2p	0	1	0

Tab.IV.1. Analyse XPS montrant la composition en surface après l'hydrolyse de MgH₂ dans l'eau ultrapure (pH=7) et avec ajout de HCl et d'H₂SO₄ (pH=2).

Le tableau IV.2 montre les énergies de formation des différents composés qui peuvent résulter de la réaction d'hydrolyse de MgH₂ en utilisant les différents acides cités ci-dessus et leurs degrés de solubilité dans l'eau à 20°C.

Composé	Enthalpie de formation (kJ/mol)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/100g)
Mg(OH) ₂	-924,54	0,0009628
MgCl ₂	-641,8	54,6
MgSO ₄	-1278,2	33,7
Mg(NO ₃) ₂	-791	69,5

Tab.IV.2. Enthalpies de formation et degré de solubilité dans l'eau des différents produits de la réaction d'hydrolyse de MgH₂.

D'après ce dernier tableau, il est clair que la principale raison qui empêche la progression de la réaction est la non-solubilité de l'hydroxyde de magnésium formé en surface de la poudre. La couche d'hydroxyde agit ainsi comme une barrière de diffusion et inhibe le contact entre l'eau et la poudre de Mg ou de MgH₂. De plus, l'absence de MgCl₂, Mg(NO₃)₂ et MgSO₄ lors de l'ajout de HCl, HNO₃ et H₂SO₄ respectivement à l'eau ultra-pure, est liée au fait que ces composés existent sous forme d'ions dans l'eau filtrée (en raison de leur très forte solubilité).

La réaction plus rapide dans le cas d'H₂SO₄ peut s'expliquer par (i) son enthalpie de formation supérieure à celle de Mg(OH)₂ et (ii) le fait qu'H₂SO₄ est un di-acide.

IV.2.4. Effet de la température

Dans leurs travaux, Grosjean et al. [1] ont mentionné que la réaction exothermique (i.e. l'élévation de la température) qui résulte de l'hydrolyse peut avoir un effet positif sur la cinétique de production de l'hydrogène. Pour cela et afin de tester l'effet de la température, une large gamme a été envisagée (i.e. de 0 à 100 °C), à pH = 2.

Le pH = 2 a été choisi car c'est un pH suffisamment faible pour permettre une bonne cinétique et un bon rendement de réaction (Cf paragraphe précédent). La cinétique restera modérée et sera plus aisée à suivre (e.g. notre appareil est manuel).

La solution à pH = 2 a été préparée à la température ambiante et le pH n'a pas été réajusté à 2 lorsque la température a été modifiée. La variation de pH entre 0 et 40°C est faible (elle serait d'environ 0,16 au maximum) et elle est donc négligée.

- A 0°C, le réacteur est placé dans un bain de glace, et les solutions eau/acide sont refroidies de la même façon. Vu la compression des gaz à basse température ; les mesures ne débutent que lorsque le système est à l'équilibre : pour ce faire, il est nécessaire de l'ouvrir et de le fermer jusqu'à ce que l'entrée (inverse) de l'eau côté collecteur soit négligeable.
- A température ambiante et vu l'exothermicité de la réaction, un flux d'eau a été utilisé pour conserver la température fixe dans la partie réacteur.
- A 40°C, le bain d'eau du réacteur est chauffé en utilisant un auto-contrôleur, les solutions eau/acide sont également chauffées à 40°C. Vu la dilatation des gaz à haute température ; les mesures ne débutent que lorsque le système est à l'équilibre : pour ce faire, il est nécessaire de l'ouvrir et de le fermer jusqu'à ce que la sortie de gaz (vapeur d'eau) côté collecteur soit négligeable.

La figure IV.7 montre le rendement en hydrogène de la réaction d'hydrolyse (à pH = 2) à 3 températures : 0, 20 et 40°C.

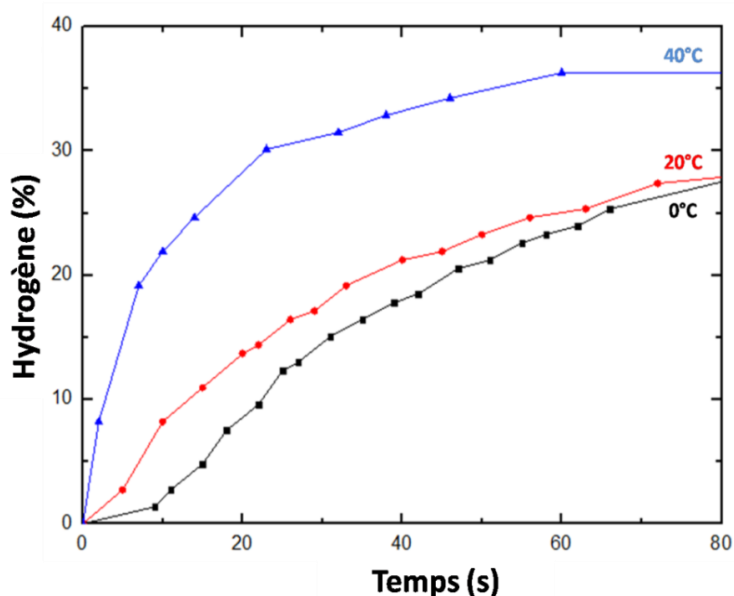


Fig.IV.7. Rendement de production d'H₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de Mg(OH)₂ à 0, 20 et 40°C (à pH=2).

Nous pouvons clairement remarquer que l'élévation de la température améliore la cinétique de la réaction. Cela est attribuable à l'augmentation du degré de solubilité de l'hydroxyde de

magnésium dans l'eau à plus haute température. L'augmentation de l'énergie cinétique et de l'énergie de vibration de l'eau chaude, qui aident à briser la couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formée avant qu'elle ne devienne très épaisse et incassable, peut également contribuer à cette amélioration de la cinétique.

Pour vérifier s'il est possible d'améliorer encore la cinétique et le rendement, la réaction a été réalisée dans de l'eau portée à ébullition (*i.e.* 100°C). Comme notre système ne permet pas la séparation entre la vapeur d'eau et l'hydrogène, la quantité d'hydrogène totale libérée a été estimée à partir de l'analyse des diffractogrammes des rayons X du produit final. L'analyse RX conduit à un rendement total de 85% après 30 minutes de réaction.

Il est également possible d'obtenir une grande énergie de rotation et de vibration de l'eau par l'action des micro-ondes. 50 mg de MgH_2 sont mélangés avec 200 ml d'eau ultrapure dans un bécher et une puissance de 1000W de micro-ondes est appliquée. Un thermomètre est utilisé pour suivre l'évolution de la température. L'eau met 60 s pour atteindre 100°C . Des échantillons ont été analysés après 100, 200, 500, 1000 et 1500 s.

La figure IV.8 montre une comparaison des diffractogrammes X des produits résultants de l'hydrolyse de MgH_2 après différentes durées d'exposition aux micro-ondes. L'état d'avancement de la réaction est estimé à partir de : (i) la diminution de l'intensité des pics de $\beta\text{-MgH}_2$ et (ii) de l'augmentation de l'intensité des pics de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

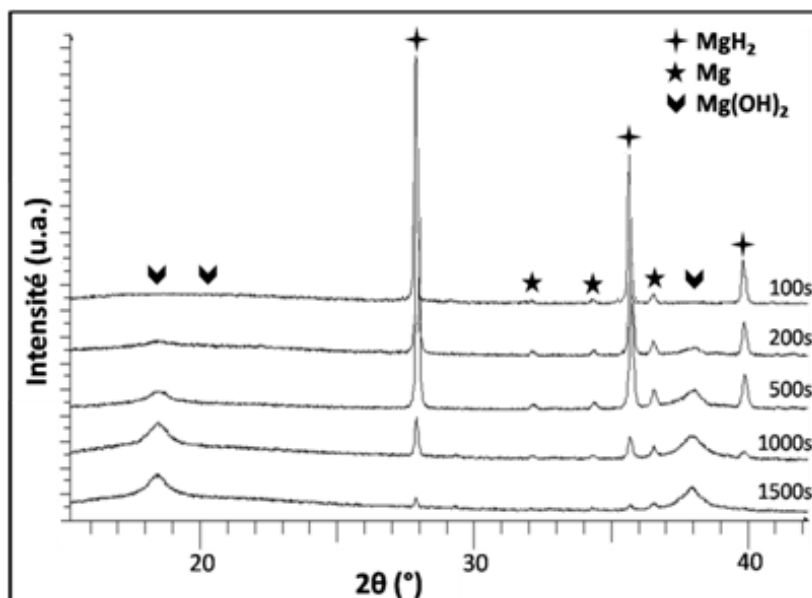


Fig.IV.8. Diffractogrammes X du produit résultant de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 à $\text{pH}=7$ en fonction du temps d'exposition aux microondes.

Ce résultat indique la conversion presque totale (*i.e.* 95% après 25 minutes) de l'hydruure de magnésium en son hydroxyde (figure IV.9).

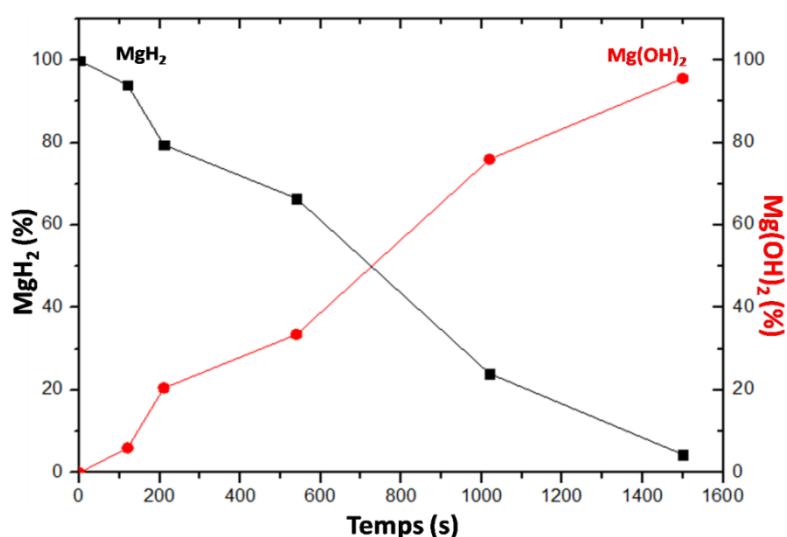


Fig.IV.9. Variation des quantités de MgH_2 et de Mg(OH)_2 en fonction de la durée d'exposition de la solution aux micro-ondes.

IV.2.5. Effet de la taille des particules

Le broyage réactif permet de modifier à la fois la taille et la surface spécifique de MgH_2 .

IV.2.5.1. Broyage de MgH_2 sans additifs

8g de MgH_2 sont broyés dans un broyeur planétaire sous 10 bars d'hydrogène (N50) à 250 trs/min en utilisant 34 billes en acier de 10 mm de diamètre (*i.e.* rapport $m_{\text{poudre}}/m_{\text{billes}} = 1/17$), pendant 3, 5 et 10 heures successivement.

Les tests d'hydrolyse sont réalisés à $\text{pH}=7$ et à $\text{pH}=2$ à température ambiante sur chacune des poudres broyées. Les résultats sont présentés dans la figure IV.10.

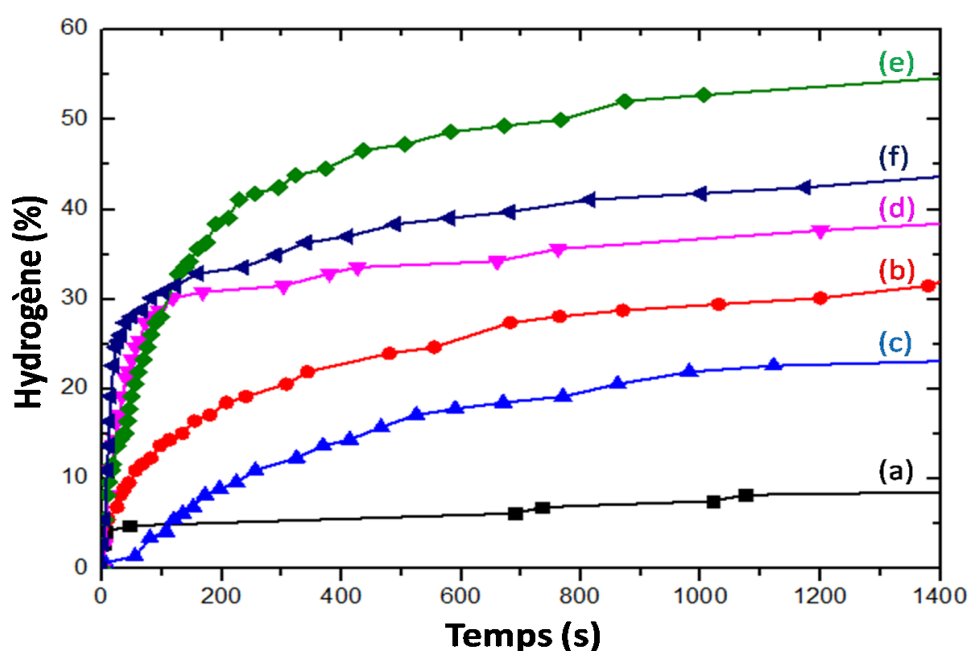


Fig.IV.10. Rendement en H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à $\text{pH}=7$ de a) MgH_2 commercial, b) broyé 3h, c) broyé 5h et à $\text{pH}=2$ de d) MgH_2 commercial, e) broyé 3h, f) broyé 5h.

La diminution de la taille des particules causée par le broyage conduit à une amélioration du rendement de la réaction. Ceci est attribuable à l'augmentation de la surface de contact entre MgH_2 et l'eau. En comparant les résultats à $\text{pH}=7$, nous observons après 1400s un rendement de 33% pour MgH_2 broyé 3h (b) et seulement 24% pour celui broyé 5h (c). De même, à $\text{pH}=2$, le même ordre a été conservé. Ceci s'explique par (i) le phénomène de soudure (qui va diminuer la surface réactionnelle) ou (ii) la contamination ou l'oxydation de la poudre en surface pour des broyages longs. Le même résultat a été observé dans le travail de Grosjean et al. [2] où les rendements après 1h de réaction étaient de 26% et 21% pour du MgH_2 broyé 1/2h et 1h respectivement.

La réduction de la taille des particules ainsi que le phénomène de soudure sont visibles sur les courbes granulométriques présentées en figures IV.11.a et b. Ces 2 figures représentent respectivement la distribution des tailles de particules de MgH_2 en volume et en nombre.

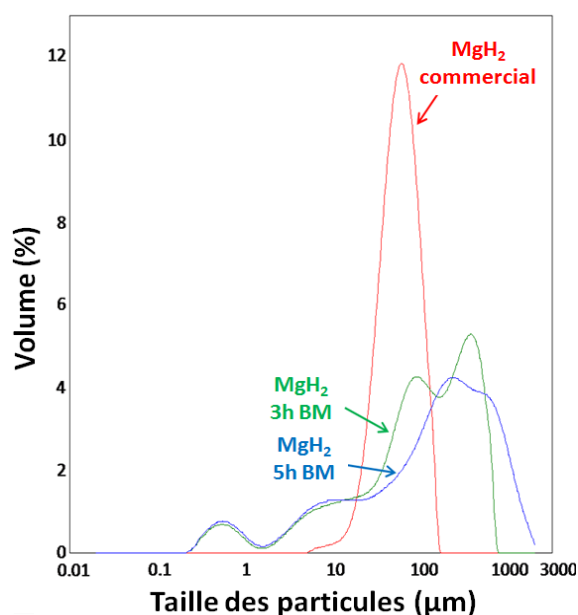


Fig.IV.11.a. Distribution des tailles des particules en volume de MgH_2 commercial, broyé 3h et 5h.

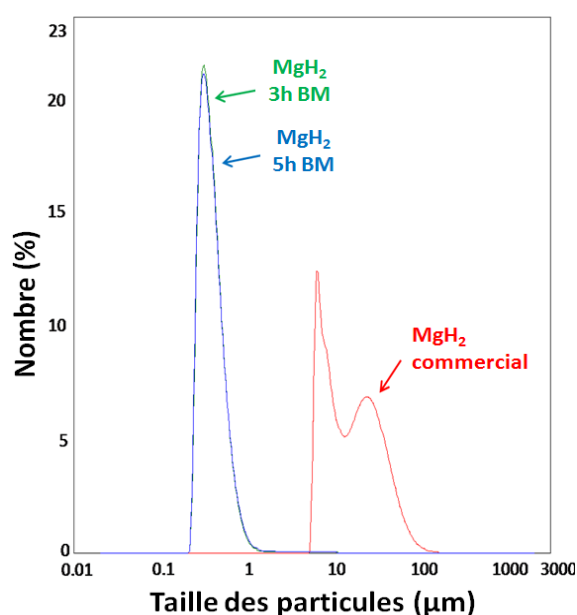


Fig.IV.11.b. Distribution des tailles des particules en nombre de MgH_2 commercial, broyé 3h et 5h.

La figure IV.11.a met en évidence la formation d'agglomérats (*i.e.* soudure) avec l'augmentation du temps de broyage. La distribution en nombre de la taille des particules de la figure IV.11.b montre que la majorité des particules sont fines, ce qui justifie l'amélioration de la quantité d' H_2 libérée. Les micrographies MEB de la figure IV.12 montrent clairement la diminution des tailles des particules après broyage mécanique (3h et 5h).

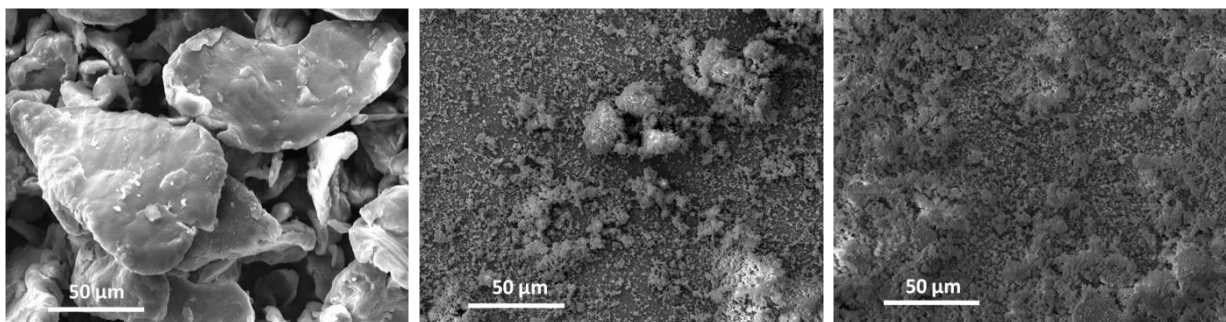


Fig.IV.12. Micrographies MEB de MgH_2 commercial (à gauche), broyé 3h (au milieu) et broyé 5h (à droite).

De plus et comme nous l'avons déjà vu dans la partie IV.2.3, le rendement en H_2 de la réaction est plus important à pH faible (*i.e.* comparaison entre les courbes d, e et f d'une part avec a, b et c d'autre part dans la figure IV.10).

IV.2.5.2. Broyage de MgH_2 avec additifs

MgH_2 a été broyé pendant 10h dans les mêmes conditions que précédemment avec des fibres de carbone (fC), du graphite (G) et du nitrure de bore (BN). Les tests d'hydrolyse ont été effectués sur ces mélanges à température ambiante. Les résultats obtenus à pH=7 et pH=2 sont présentés sur la figure IV.13 et IV.14 respectivement.

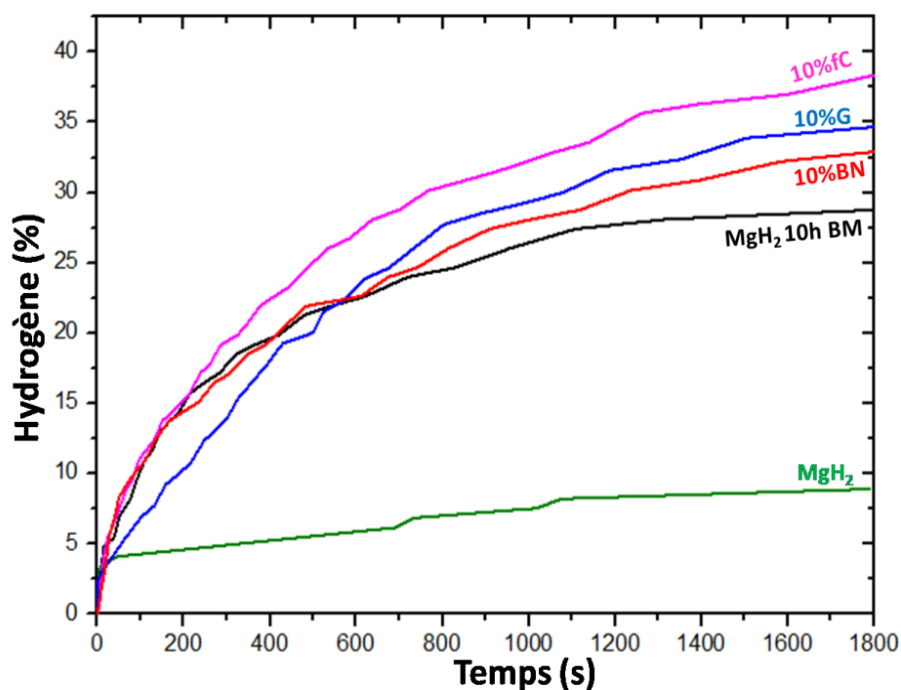


Fig.IV.13. Rendement en H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à pH=7 de MgH_2 commercial avant et après 10h de broyage (avec ou sans additifs).

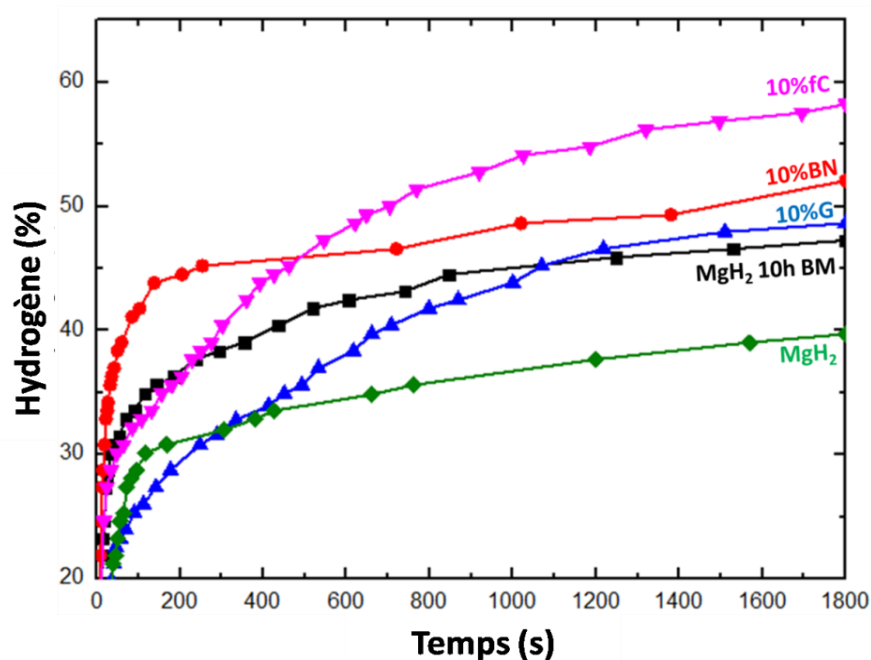


Fig.IV.14. Rendement en H₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à pH=2 de MgH₂ commercial avant et après 10h de broyage (avec ou sans additifs).

De nombreux résultats ont déjà été publiés sur ce sujet, par exemple Grosjean et al ont obtenu un rendement de 55% après 30min d'hydrolyse pour un mélange MgH₂/3%mol. MgCl₂ [1] et 16% après 1h pour le mélange MgH₂/10%mol. Ni [2] (chacun broyé 30 minutes). Huot et al [3] ont montré une conversion de 75% après 30 minutes de réaction pour le mélange MgH₂/20%at. Ca broyé pendant 10 heures, tandis que Tessier et al [4] ont obtenu une conversion de 80% et 30% après 30 minutes pour les mélanges MgH₂/20%mol. CaH₂ et MgH₂/9%mol. Ca broyés pendant 10 heures et 1/2 heure respectivement. Notons que tous ces travaux ont été réalisés à pH=7. A titre de comparaison, dans notre travail et après 30min d'hydrolyse à pH=7, les 2 échantillons MgH₂/10%fC et MgH₂/10%G ont donné un rendement de 38% et 31%, respectivement (figure IV.13).

Les figures IV.13 et IV.14 montrent que l'ajout d'additifs permet d'obtenir de meilleurs rendements après 30 minutes de réaction (sans ou avec acide). Une cinétique élevée est obtenue pour l'ajout du nitrure de bore (à pH=2) qui atteint 45% après 150 secondes. Le rendement maximal est obtenu avec l'ajout des fibres de carbone, avec une valeur de 58% après 1800 secondes à pH=2. Le comportement atypique observé pour MgH₂/10%mol. G peut être dû à la formation d'une couche de graphite qui a enveloppé les particules de MgH₂ lors du broyage et qui joue le rôle de barrière bloquant la réaction d'hydrolyse (reste à confirmer).

Les figures IV.15.a et b représentent respectivement la distribution des tailles des particules en volume et en nombre des différents mélanges MgH₂/additifs.

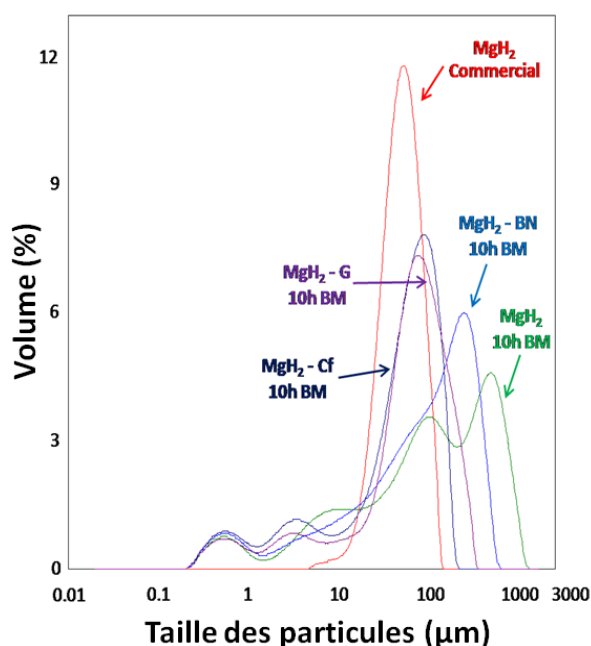


Fig.IV.15.a. Distribution des tailles des particules en volume de MgH_2 commercial et broyé pendant 10h sans ou avec additifs.

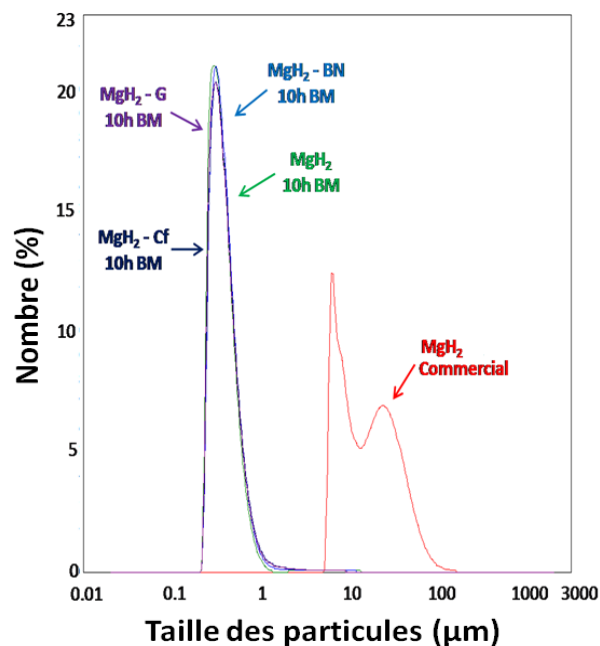


Fig.IV.15.b. Distribution des tailles des particules en nombre de MgH_2 commercial et broyé pendant 10h sans ou avec additifs.

La figure IV.15.a met en évidence le fait que le broyage mécanique peut réduire la taille des particules, mais il peut aussi souder d'autres particules pour former des agglomérats. De plus, la distribution de taille des particules en nombre, présentée en figure IV.15.b, montre que la majorité des particules sont réduites en taille, ce qui explique encore une fois l'amélioration de la quantité d' H_2 libérée.

La diminution des tailles des particules est corrélée à l'augmentation de la surface spécifique, comme le montre la figure IV.16.a. Une surface 3 fois plus importante après 10 heures de broyage est obtenue, ce qui signifie un contact 3 fois plus important entre l'eau et MgH_2 . La figure IV.16.b ne montre pas une très grande différence entre les surfaces de MgH_2 broyé avec des additifs (fibres de carbone, graphite et nitrure de bore).

Ces derniers résultats ne sont pas comparables avec ceux du broyage sans additifs à cause de la très grande surface spécifique des éléments insérés après broyage.

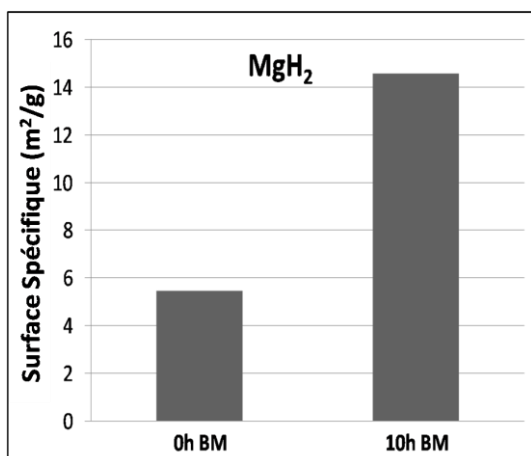


Fig.IV.16.a. Comparaison de la surface spécifique de MgH_2 avant et après broyage.

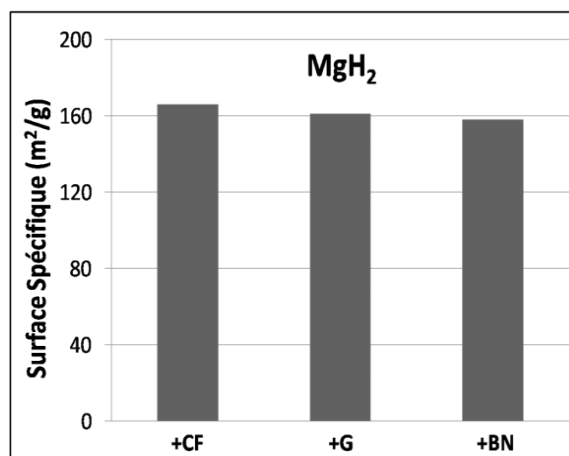


Fig.IV.16.b. Comparaison des surfaces spécifiques de MgH_2 broyé pendant 10h avec 10% m. de i. fibres de carbone (CF), ii. graphite (G) et iii. nitrure de bore (BN).

Finalement, les micrographies de la figure IV.17 montrent la morphologie des particules après 10h de broyage mécanique avec différents additifs.

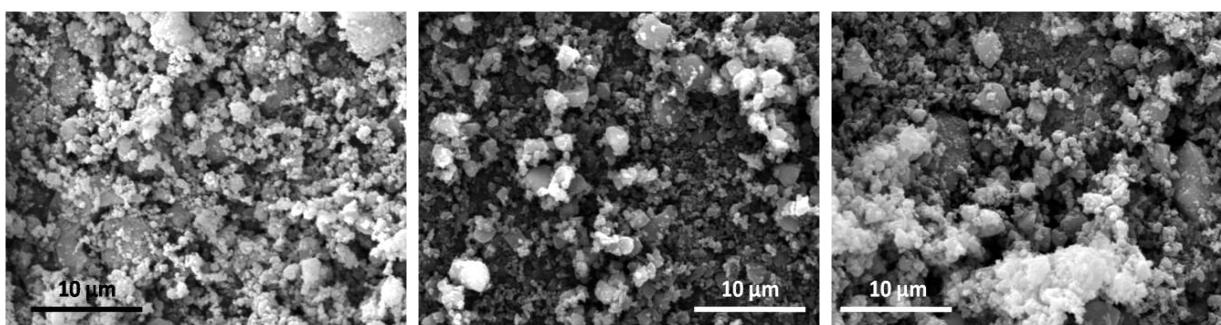


Fig.IV.17. Micrographies MEB montrant la poudre de MgH_2 broyée pendant 10h avec 10% m. de i. fibres de carbone (à gauche), ii. graphite (au milieu) et iii. nitrure de bore (à droite).

IV.2.5.3. Broyage de Mg

Comme dans le paragraphe précédent, l'effet de l'ajout, par broyage, de fibres de carbone sur le magnésium est étudié. Des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas de MgH_2 ont été obtenus. La figure IV.18 représente une comparaison des rendements en H_2 de la réaction d'hydrolyse de Mg commercial, broyé seul et avec des fibres de carbone pendant 10h à $\text{pH}=2$.

L'augmentation de la surface de contact entre Mg et l'eau due au broyage et amplifiée par l'ajout de fibres de carbone permet d'augmenter la quantité de H_2 libéré.

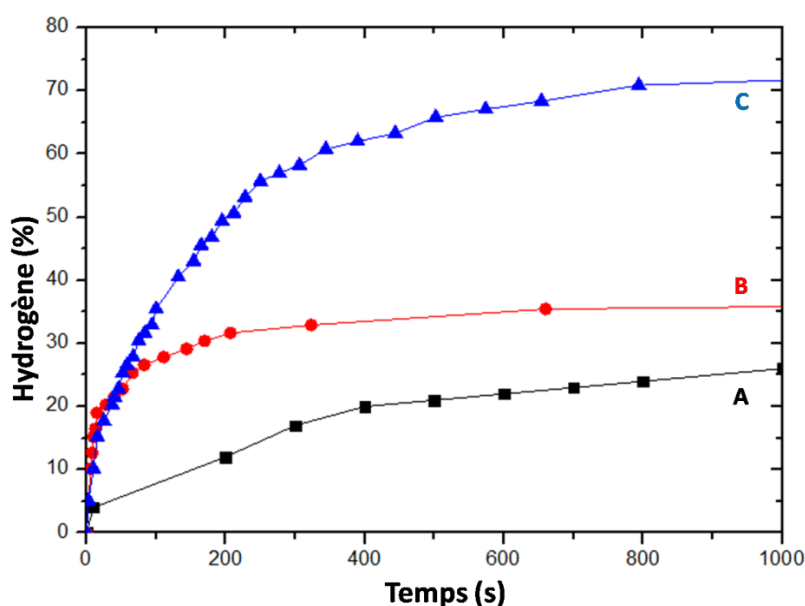


Fig.IV.18. Rendement en H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à pH=2 de Mg commercial (A), broyé seul pendant 10h (B) et broyé avec 10%*m.* de fC pendant 10h (C).

IV.2.5.4. Effet du laminage

L'hydrure de magnésium a été laminé. 1, 10 et 50 passages ont été appliqués. Les figures IV.19.a et b montrent le taux d' H_2 libéré à pH=7 et pH=2, en fonction du temps, par les poudres laminées. Le laminage a déjà permis d'améliorer les cinétiques de sorption d'hydrogène [5]. Dans le cas de l'hydrolyse, nous ne pouvons remarquer qu'une légère amélioration de la cinétique et du taux d' H_2 libéré. Ceci est dû à la non-protection de la poudre lors du laminage contre les contaminations de l'air (oxydation de surface) et des plaques (insertion de fer).

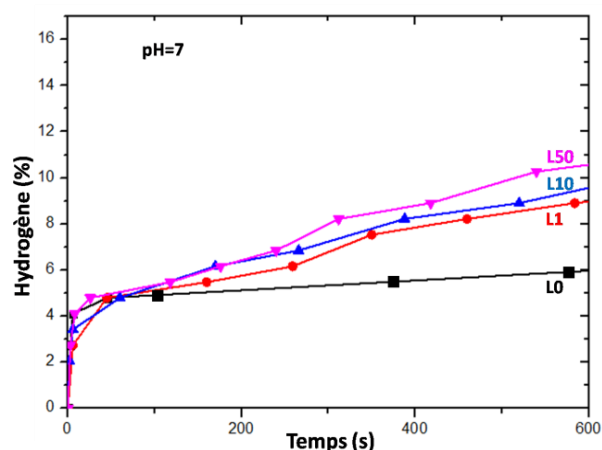


Fig.IV.19.a. Rendement d' H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 commercial (L0), laminé 1 fois (L1), 10 fois (L10) et 50 fois (L50) à pH=7.

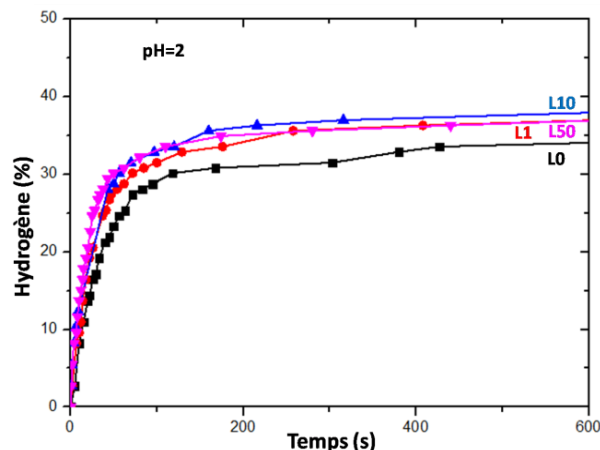


Fig.IV.19.b. Rendement d' H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 commercial (L0), laminé 1 fois (L1), 10 fois (L10) et 50 fois (L50) à pH=2.

IV.2.6. Effet des ultrasons

Pour tester l'effet des ultrasons, le bain d'eau du réacteur a été substitué par un générateur d'ultrasons, en utilisant toutefois un flux d'eau pour conserver la température du bain constante (*i.e.* T ambiante).

L'effet des ultrasons sur le rendement de la réaction d'hydrolyse, réalisé à température ambiante sur MgH_2 commercial non broyé et sur un mélange MgH_2 /fibres de carbone broyé 10h, est présenté dans les figures IV.20.a (MgH_2 , hydrolyse à pH=7) et IV.20.b (MgH_2 +fibres de carbone, hydrolyse à pH=2).

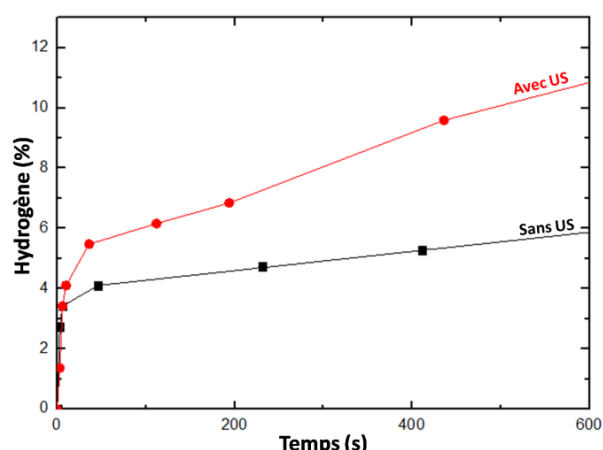


Fig.IV.20.a. Taux d' H_2 libéré par la réaction d'hydrolyse de MgH_2 en fonction du temps à pH=7, sans et avec utilisation des ultrasons.

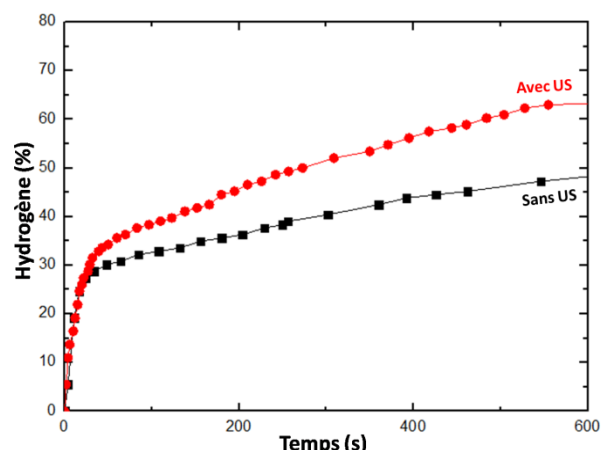


Fig.IV.20.b. Taux d' H_2 libéré par la réaction d'hydrolyse de MgH_2 -fC en fonction du temps à pH=2, sans et avec utilisation des ultrasons.

Les ultrasons n'affectent pas la cinétique de la réaction mais seulement la quantité maximale d'hydrogène libérée. Ce résultat peut être expliqué par la destruction de la couche de passivation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par les ultrasons ce qui permet à une plus grande quantité de MgH_2 de réagir avec l'eau. En outre, les ultrasons peuvent détruire les agglomérations de MgH_2 comme nous le constatons sur les figures IV.21.a et IV.21.b. Ces figures mettent en exergue la réduction de l'agglomération et donc l'augmentation de la surface de réaction qui peut également conduire à une augmentation de la quantité de gaz dégagé.

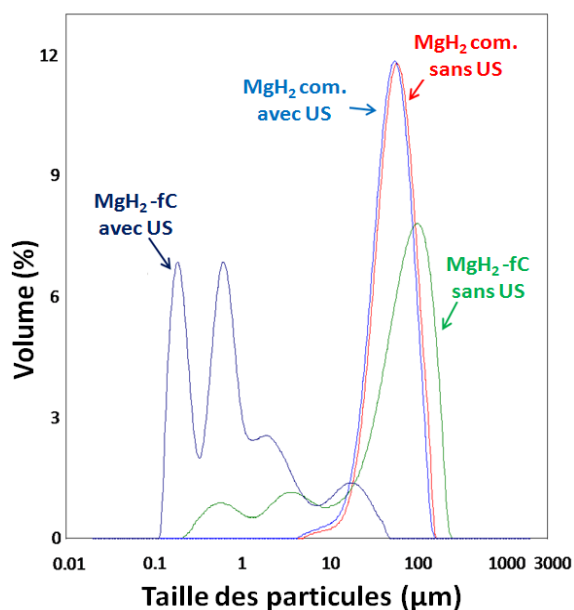


Fig. IV.21.a. Distribution des tailles des particules en volume de MgH_2 commercial et $\text{MgH}_2/10\%\text{fC}$ sans et avec l'utilisation des US.

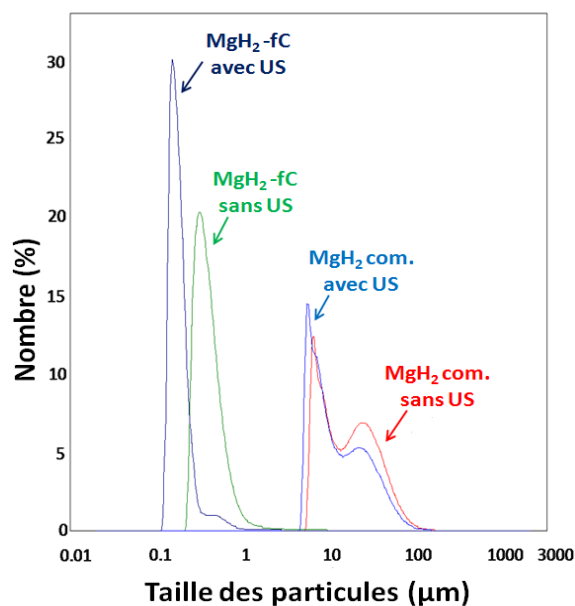


Fig. IV.21.b. Distribution des tailles des particules en nombre de MgH_2 commercial et $\text{MgH}_2/10\%\text{fC}$ sans et avec l'utilisation des US.

La figure IV.22 résume l'effet des ultrasons. Les cavitations générées par les ultrasons peuvent détruire les couches de passivation (en faisant vibrer ces couches et/ou en pénétrant jusqu'à l'interface $\text{MgH}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$) ce qui permet aux particules de MgH_2 qui étaient en dessous de continuer à s'hydrolyser. En même temps, l'énergie apportée par les US conduit à une désagglomération, ce qui augmente la surface de contact eau/hydrure.

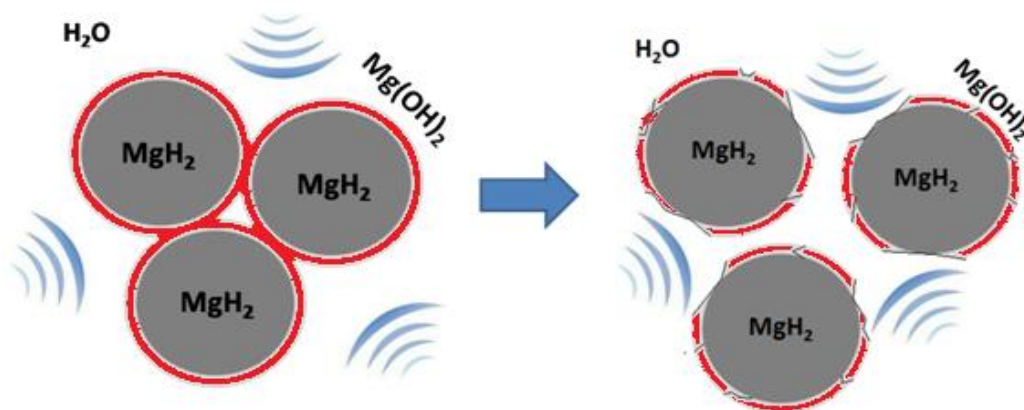


Fig. IV.22. Représentation schématique de l'effet des ultrasons.

IV.2.7. Comparaison entre Mg et MgH_2

La réaction d'hydrolyse de Mg a été faite dans les mêmes conditions que celle de l'hydrure (*i.e.* 20 mg de Mg, eau ultrapure, pH=2 en ajoutant de l'acide chlorhydrique). Le volume d'hydrogène dégagé a été suivi en fonction du temps. Une comparaison des volumes

d'hydrogène dégagés pendant les réactions d'hydrolyse du magnésium et de son hydrure est présentée à la figure IV.23.

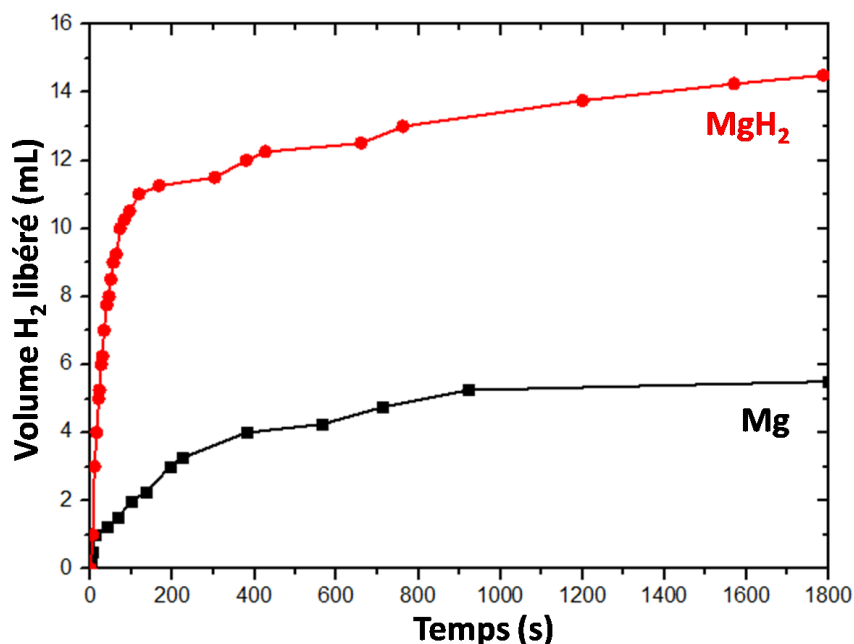


Fig.IV.23. Comparaison des volumes d'H₂ libérés par la réaction d'hydrolyse de Mg et de MgH₂ (à pH=2).

En comparant les volumes libérés, nous pouvons remarquer que la cinétique de la réaction d'hydrolyse de MgH₂ est beaucoup plus importante que celle de Mg. Ceci est dû à la réaction plus importante de l'eau avec les hydrures métalliques qu'avec les métaux (Cf réaction IV-1 et IV-2). D'autre part, le rapport du volume libéré par MgH₂ sur celui libéré par Mg est proche de 2.5 (≈ 2), ce rapport est proche du rapport stœchiométrique entre les 2 réactions. On note également une saturation plus rapide (*i.e.* blocage de la réaction d'hydrolyse) dans le cas du magnésium. Ceci est en bon accord avec les calculs thermodynamiques qui montrent que la formation de la couche de passivation Mg(OH)₂ est plus rapide dans le cas de l'utilisation de Mg comme précurseur. D'autre part, il est aussi important de considérer les prix des réactifs de départ : 2,8\$/kg pour Mg contre 25\$/kg pour MgH₂. Enfin, il faut aussi prendre en considération la non recyclabilité de l'hydroxyde Mg(OH)₂ obtenu. Donc un compromis entre rendement et prix doit être considéré.

IV.3 Conclusion

La réaction d'hydrolyse de Mg ou de MgH₂ est un moyen simple d'obtenir une source d'énergie aussi intéressante que de l'hydrogène. Toutefois, l'avancement de la réaction reste limité lorsque l'on utilise de l'eau (*i.e.* pH=7).

La diminution du pH permet d'augmenter considérablement la cinétique et le rendement de la réaction. On obtient même une réaction complète et rapide (100 s) lorsque le pH est fixé à 1. A pH=2, le rendement est le même lorsque l'on utilise HCl et HNO₃. Il est intéressant de noter que l'utilisation d'un di-acide (*i.e.* H₂SO₄) permet d'améliorer le rendement.

Comme attendu, l'augmentation de la température du mélange réactionnel conduit à une augmentation de la cinétique de la réaction d'hydrolyse de MgH₂. De manière équivalente, l'utilisation des micro-ondes permet de produire jusqu'à 95% de la quantité maximale théorique d'hydrogène en 25 minutes.

Le broyage mécanique de la poudre qui réduit la taille des particules et augmente l'interface eau / poudre, conduit à une augmentation de la quantité libérée d'H₂. La durée optimale du broyage est de 3h. L'utilisation d'additifs lors du broyage et notamment les fibres de carbone, entraîne des déformations plus importantes dans la poudre, et ainsi de meilleurs résultats.

Les ultrasons n'affectent que la quantité produite d'H₂ en cassant la couche de passivation de Mg(OH)₂ et ainsi en provoquant la désagglomération de la poudre initiale.

Une simple comparaison, à pH = 2, des volumes d'hydrogène libérés par les réactions d'hydrolyse de Mg et de son hydrure montre que le volume dégagé dans ce dernier cas est multiplié par 2,5 par rapport au premier après 30 minutes de réaction avec une meilleure cinétique.

Références Bibliographiques du chapitre IV

- [1] M.H. Grosjean, L. Roue, *Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production*, J. Alloys Compd., 416 (2006) 296-302.
- [2] M-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J. Huot, *Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials*, Int. J. Hydrogen Energy, 31 (2006) 109-119.
- [3] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *Magnesium-based nanocomposite chemical hydrides*, J. Alloys Compd., 353 (2003) L12-L15.
- [4] J.P. Tessier, P. Palau, J. Huot, R. Schulz, D. Guay, *Hydrogen production and crystal structure of ball milled MgH₂-Ca and MgH₂-CaH₂ mixtures*, J. Alloys Compd., 376 (2004) 180-185.
- [5] J. Huot, N.Y. Skryabina, D. Fruchart, *Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties*, Metals, 2 (2012) 329-343.

Chapitre V

2 Procédés de Déformation Plastique Sévère

- *Le Laminage.*
- *L'ECAP.*

V.1. Introduction

Au cours des années, il a été établi que le broyage mécanique améliorait les cinétiques d'absorption de l'hydrogène dans les alliages à base de Mg et que c'était un bon moyen pour former des nanocomposites en ajoutant des catalyseurs [1-8]. Cependant, l'utilisation de ce procédé au niveau industriel reste chère en termes d'investissement et d'exploitation. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier d'autres moyens de synthèse / modification des hydrures métalliques qui pourraient facilement le substituer. En cet égard, les techniques de déformation plastique sévère (*i.e.* Severe Plastic Deformation SPD) ont commencé à être examinées.

Au cours des dernières années, les techniques SPD comme l'Equal Channel Angular Pressing (ECAP), la torsion à haute pression (HPT), le forgeage et le laminage à froid ont été étudiés en tant que moyen de synthèse des hydrures métalliques, notamment des composés à base de magnésium [9-17] et des alliages à base de titane [18-21].

Après avoir testé l'effet du broyage mécanique sur la création de défauts dans la poudre de magnésium et de son hydrure, nous avons décidé de soumettre nos poudres à 2 procédés de déformation plastique sévère : i. Le laminage et ii. L'ECAP. Le premier est très utilisé au niveau industriel et le second est très innovant et prometteur.

Le laminage et l'ECAP peuvent modifier la microstructure et créer des défauts (intéressant pour le stockage d'hydrogène). Ils sont considérés comme des procédés de fabrication par déformation plastique. Pour le laminage, cette déformation est obtenue par compression continue du matériau lors du passage entre deux cylindres tournant dans des sens opposés. Pour l'ECAP, la déformation est obtenue par cisaillement du matériau après pressage dans une filière de forme appropriée.

Le laminage a été réalisé sur des poudres de titane et d'hydrure de titane d'une part et d'hydrure de magnésium d'autre part. L'ECAP a été réalisé sur les mêmes poudres à l'université de Melbourne en Australie. Nous avons notamment étudié l'effet de la taille initiale des poudres (*e.g.* en effectuant un broyage mécanique afin d'obtenir des poudres nanostructurées). Le magnésium métallique n'a pas été intégré à cette étude en raison de sa grande réactivité à l'air. En effet, ces 2 procédés, à vocation industrielle, ont lieu sous air (sans atmosphère protectrice).

Toutes les caractérisations ont été effectuées au sein de l'ICMCB.

V.2. Travail Expérimental

Le mode de synthèse de TiH_2 micrométrique et nanométrique sera préalablement décrit puis les 2 procédés (*i.e.* laminage et ECAP) seront présentés. Enfin, une comparaison entre ces deux procédés sera faite.

V.2.1. Synthèse de l'hydruure de titane TiH_2

V.2.1.1. TiH_2 micrométrique

15 à 20 g d'éponges de titane commercial très ductile ont été mis dans une autoclave étanche, (l'étanchéité est assurée par un joint en graphite). Les éponges sont chauffées à 450°C sous 50 bars d'hydrogène pendant environ 2 h. A 450°C , le titane absorbe le gaz d'une manière très rapide. Lorsque la pression cesse de diminuer, tout le titane s'est transformé en hydruure de titane. Les éponges obtenues sont alors fragiles, nous pouvons les broyer facilement en utilisant un mortier et un pilon pour obtenir une poudre de TiH_2 .

La figure V.1 représente les diffractogrammes de RX des éponges de titane avant (A) et après (B) traitement thermique sous H_2 .

V.2.1.2. TiH_2 nanométrique

L'hydruure de titane synthétisé a été utilisé pour l'obtention de TiH_2 nanométrique. 8 g d'éponges d'hydruures ont été broyées dans un broyeur planétaire sous 10 bars d' H_2 pendant 105 minutes en utilisant 17 billes en acier de 10 mm de diamètre. Le diffractogramme de rayons X de la poudre obtenue est présenté en figure V.1 (C).

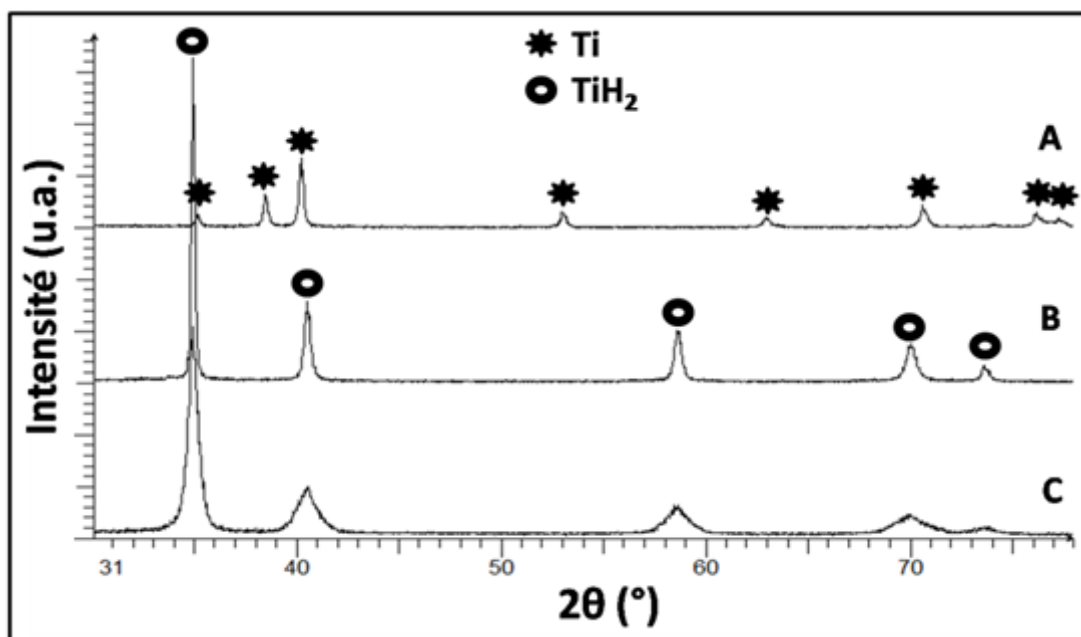


Fig.V.1. Diffractogrammes de RX de l'éponge de Ti initial (A), après 2h d'hydruration (B) et broyé 105min (C).

Nous remarquons la disparition des pics du titane après hydruration (graphe B) ce qui démontre la conversion totale de α -Ti de structure hexagonale en TiH_2 de structure cubique après 2 h de traitement thermique sous H_2 . L'élargissement des pics caractéristiques de TiH_2 après broyage (graphe C) est cohérent avec le processus de broyage (*i.e.* la diminution de la taille des cristallites). La figure V.2 représente les tailles des cristallites avant et après broyage.

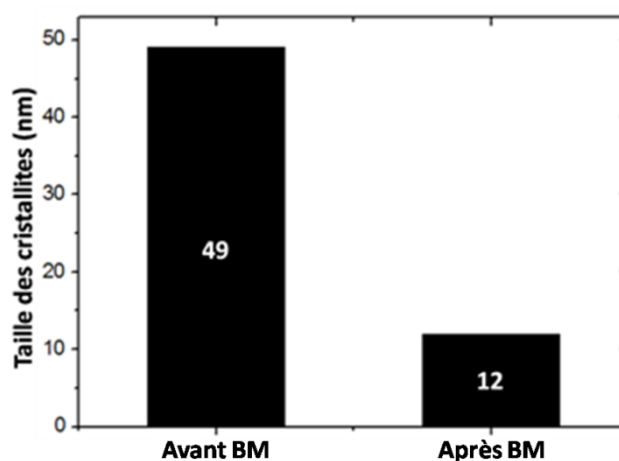


Fig.V.2. Tailles de cristallites de TiH_2 avant et après 105min de broyage mécanique.

V.2.2. Le Laminage

V.2.2.1. Laminage du titane

La poudre de titane broyée 30 minutes a été laminée 10 fois (*i.e.* 10 passes). La figure V.3 présente les diffractogrammes de RX de la poudre initiale de Ti (broyée 30min), des plaques formées par laminage et des mêmes plaques réduites en poudre.

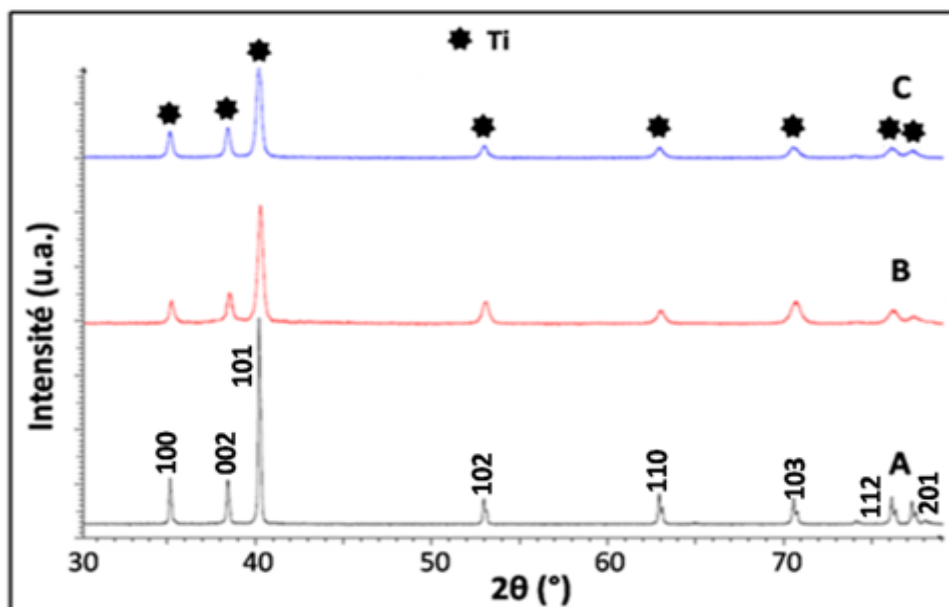


Fig.V.3. Diffractogrammes des rayons X de Ti broyé 30 minutes (A), puis laminé 10 fois, (*i.e.* sous forme de plaquettes) (B) et réduit manuellement en poudre (C).

Nous remarquons clairement un élargissement des pics de diffraction après laminage. Ceci indique la diminution de la taille des cristallites et le passage à une structure plus désordonnée grâce à la force exercée par le laminage sur la poudre. La comparaison des graphes B et C fait apparaître une augmentation de l'intensité des pics relatifs aux plans (1 0 1), (1 0 2) et (1 0 3) pour les plaquettes. Après réduction en poudre de l'échantillon laminé (graphe C) les orientations préférentielles macroscopiques disparaissent.

Nous n'avons pas remarqué l'apparition de pics caractéristiques de l'oxyde de titane, ce qui indique que la poudre de titane est stable à l'air.

V.2.2.2. Laminage de l'hydrure de titane

De la poudre de TiH_2 non broyée (micrométrique) et broyée (nanométrique) ont été laminées 10, 50, 100 et 150 fois. D'un point de vue macroscopique, on note que l'adhésion n'est pas aisée entre les grains de poudres micrométriques, ce qui entraîne une rupture (*i.e.* très faible tenue mécanique) des plaquettes formées. La poudre nanométrique ne présentait pas ce comportement. Ceci s'explique par le fait que les particules micrométriques ont une faible surface spécifique. La surface de contact entre les grains est faible et conduit donc à une faible adhésion entre poudre. Par contre, les poudres nanométriques ont une surface spécifique plus grande et donc une énergie de surface plus grande, facilitant l'adhésion. Ceci conduit donc à une diminution de cette énergie. De plus, la transformation de la poudre micrométrique en poudre nanométrique après 105 minutes de broyage crée des défauts de surface qui facilitent encore l'adhésion (*e.g.* par rapport à une surface plus lisse).

La figure V.4 représente les diffractogrammes de RX relatifs aux plaquettes formées après 10, 50, 100 et 150 passages (*i.e.* laminées 10, 50, 100 et 150 fois) de la poudre de TiH_2 broyée 105 minutes.

L'apparition d'un pic à 45° est due à une contamination de notre poudre par le fer des plaques de laminage. Nous remarquons que l'intensité de ce pic augmente avec le nombre de passes.

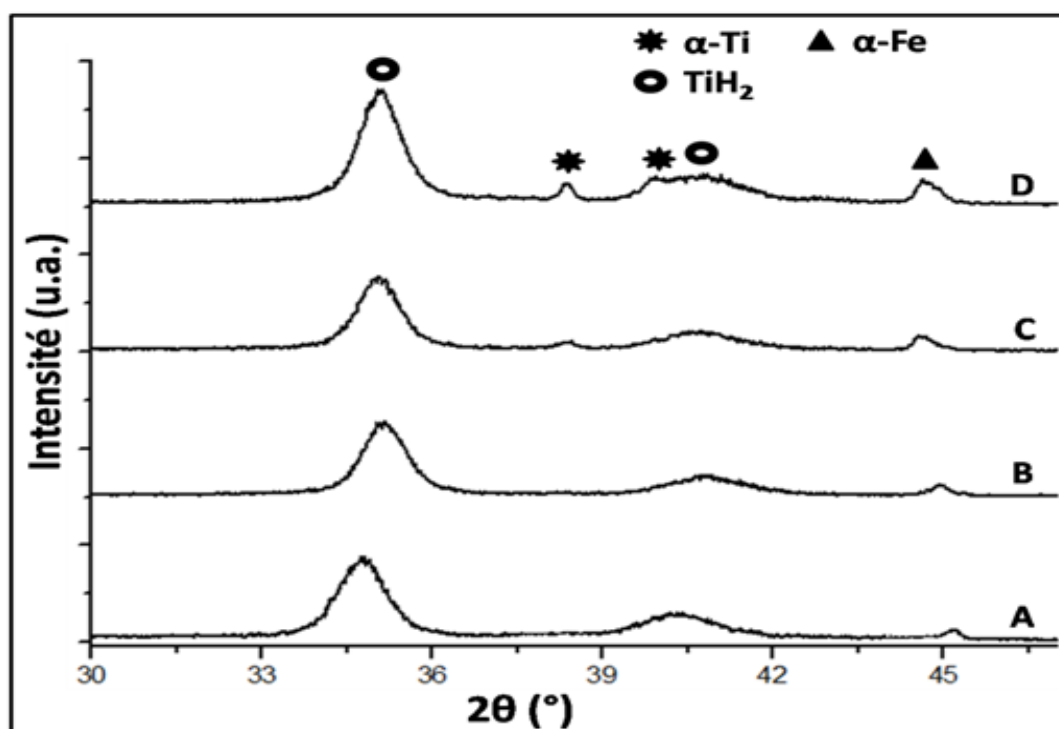


Fig.V.4. Diffractogrammes de rayons X de la poudre de TiH_2 broyée 105 minutes puis laminée 10 (A), 50(B), 100 (C) et 150 (D) fois.

L'élargissement des pics caractéristiques de TiH_2 (observé surtout pour le pic à 41°) en fonction du nombre des passes est dû à l'amorphisation de la poudre par laminage (*e.g.* la taille moyenne des cristallites a diminué de 48 nm avant laminage à 11 nm après 150 passes).

Le décalage des pics vers les plus grands angles, observé après les 50 passes, est dû à une transition de phase en passant d'une structure cubique vers une structure hexagonale, ceci peut aussi être dû à la perte par l'hydruure d'une quantité de son hydrogène. De plus, à partir de 100 passes (C et D sur la figure V.4), il y a apparition de 2 nouveaux pics à $38,5^\circ$ et $40,5^\circ$ qui sont caractéristiques de Ti. La pression engendrée par laminage peut créer localement une élévation de température ce qui a pour effet d'activer la poudre qui commence alors à libérer son hydrogène.

Des mesures calorimétriques (Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)) ont été réalisées sous vide sur TiH_2 non broyé, broyé 105 minutes et broyé puis laminé. Les résultats obtenus sur la poudre broyée 105 minutes en utilisant différentes vitesses de montée en température sont présentés en figure V.5.

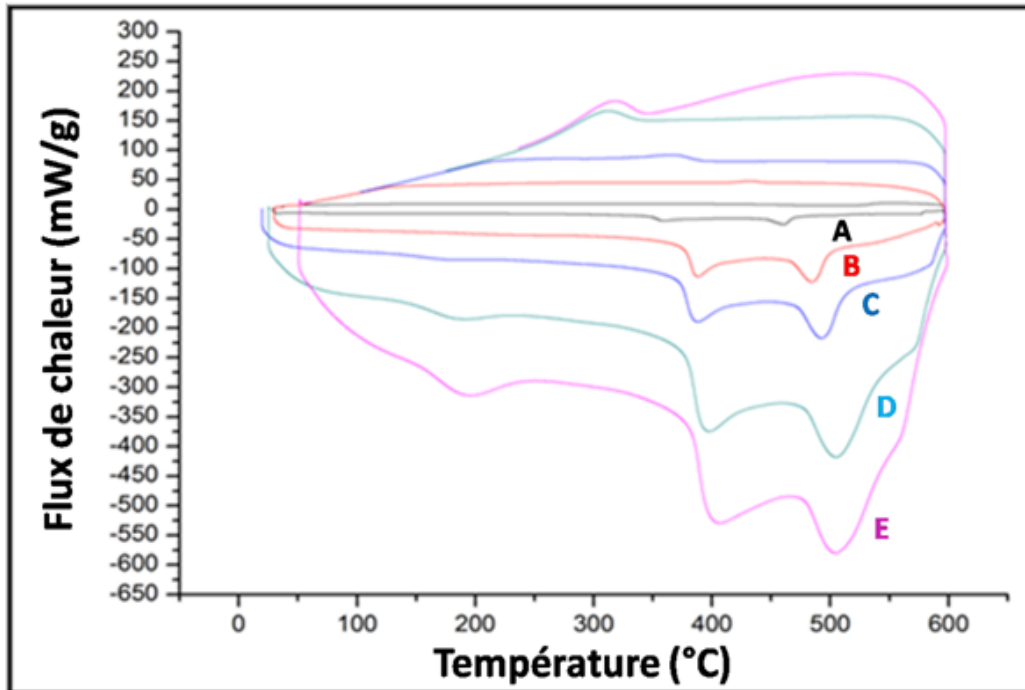


Fig.V.5. Courbes d'analyses calorimétriques (DSC) réalisées sous vide sur de la poudre de TiH_2 broyée 105 minutes avec différentes vitesses de montée en température : 1 (A), 5 (B), 10 (C), 20 (D) et 30°C/min (E).

Chaque courbe DSC présente 2 pics endothermiques [22, 23] : le premier à basse température correspond à la perte de 25% de la quantité d'hydrogène (TiH_2 (ou $\text{TiH}_{1,924}$) \rightarrow $\delta\text{-TiH}_{1,5}$) et le second à plus haute température correspond à la formation de Ti ($\delta\text{-TiH}_{1,5} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$).

D'autre part, les pics sont déplacés vers les plus hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage, ce résultat est dû à la vitesse de réponse du matériau qui est plus lente quand la vitesse de montée en température est plus élevée.

En utilisant l'équation de Kissinger [24], il est possible, à partir de telles courbes, de calculer l'énergie d'activation. Ainsi, nous pouvons comparer l'effet du broyage mécanique, du laminage et d'autres traitements sur la diminution de l'énergie d'activation des hydrures.

V.2.2.3. Calcul de l'énergie d'activation

Afin de quantifier l'effet du broyage et du laminage sur la réaction de déshydruration du titane, nous avons calculé les énergies d'activation correspondantes, en utilisant l'équation développée par Kissinger :

$$\ln(\lambda/T_m^2) = -E_a / RT_m + \text{cste} \quad (\text{V.1})$$

Où $\lambda = dT/dt$ est la vitesse de montée en température, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfait et T_m est la température maximale (*i.e.* le sommet du pic endothermique).

Les figures V.6 (a, b, c, d, e, f et g) représentent les droites de $\ln(\lambda/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ des différents échantillons étudiés par DSC.

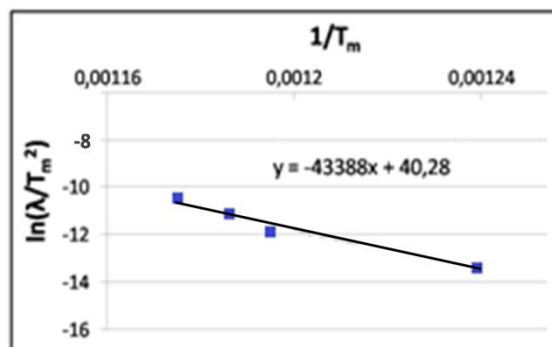


Fig.V.6.a. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 micrométrique de départ.

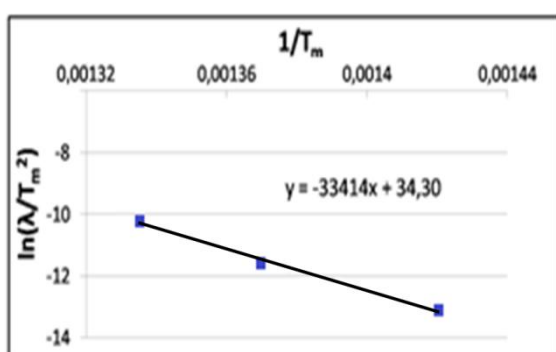


Fig.V.6.b. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 de départ laminé 150 fois (pic à basse température).

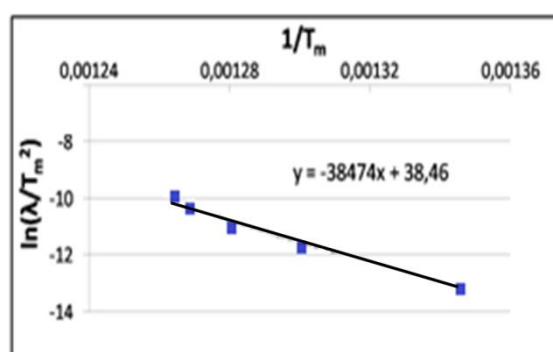


Fig.V.6.c. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 de départ laminé 150 fois (pic à haute température).

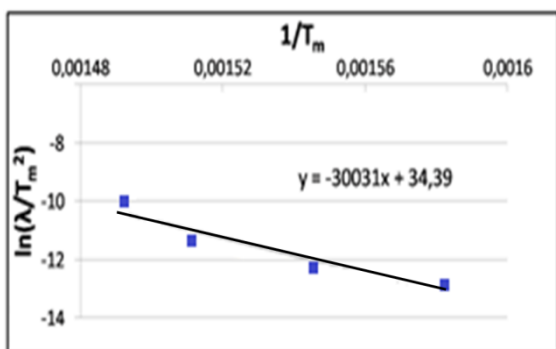


Fig.V.6.d. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé 105 minutes (pic à basse température).

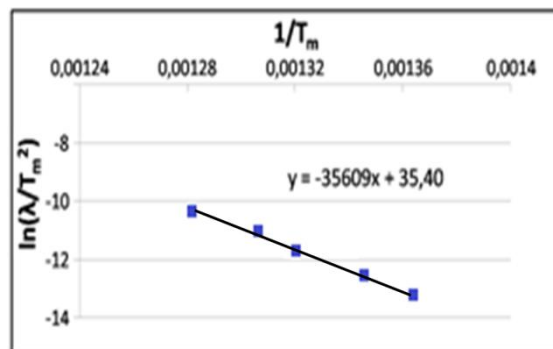


Fig.V.6.e. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé 105 minutes (pic à haute température).

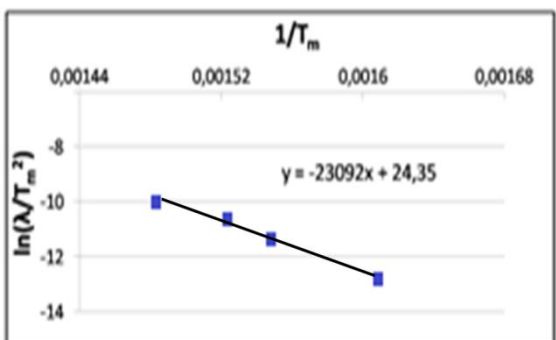


Fig.V.6.f. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé et laminé (pic à basse température).

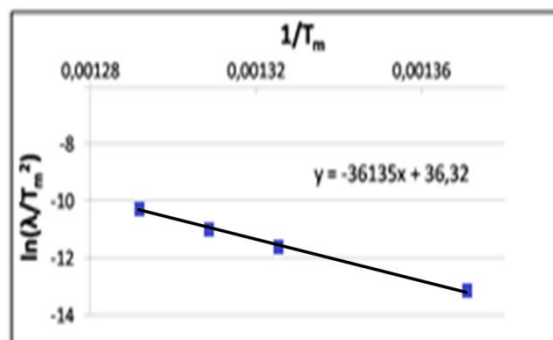


Fig.V.6.g. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé et laminé (pic à haute température).

A titre d'exemple, pour la figure V.6.g (*i.e.* $y = -36135x + 36,32$), on a $-E_a / R = -36135$ soit une énergie d'activation $E_a = 300 \text{ kJ/mol}$. Le tableau V.1 présente l'ensemble des énergies d'activation calculées à partir de l'équation de Kissinger.

Echantillons	TiH _{1,924} => TiH _{1,5}		TiH _{1,5} => Ti	
	E_a (kJ/mol)	T_{m1} (K) @ $\lambda = 10 \text{ K/min}$	E_a (kJ/mol)	T_{m1} (K) @ $\lambda = 10 \text{ K/min}$
TiH ₂	-----	-----	361	843
TiH ₂ laminé 150 fois	278	730	320	781
TiH ₂ BM 105 min	254	662	296	765
TiH ₂ BM & laminé	192	656	300	764

Tab.V.1. Energies d'activation des réactions de déshydruration des différents matériaux étudiés.

Ce tableau met en évidence que le broyage mécanique a l'effet le plus important sur la déstabilisation de l'hydruure de titane (*i.e.* énergie d'activation plus faible que celle du matériau laminé). Toutefois, la combinaison du broyage puis du laminage (150 passes) conduit à une diminution encore plus importante de l'énergie d'activation. Ce phénomène est encore plus visible sur la première réaction (TiH₂ → TiH_{1,5}) qui est généralement considérée comme une réaction contrôlée par la surface [22, 23].

Les figures V.7 et V.8 présentent une comparaison des courbes de DSC pour les 4 types de poudre étudiés et pour une même vitesse de montée en température (10 K/min (V.7) et 20 K/min (V.8)). Ceci met en évidence le fait que le broyage et le laminage déstabilisent l'hydruure avec toutefois un effet plus important pour le broyage.

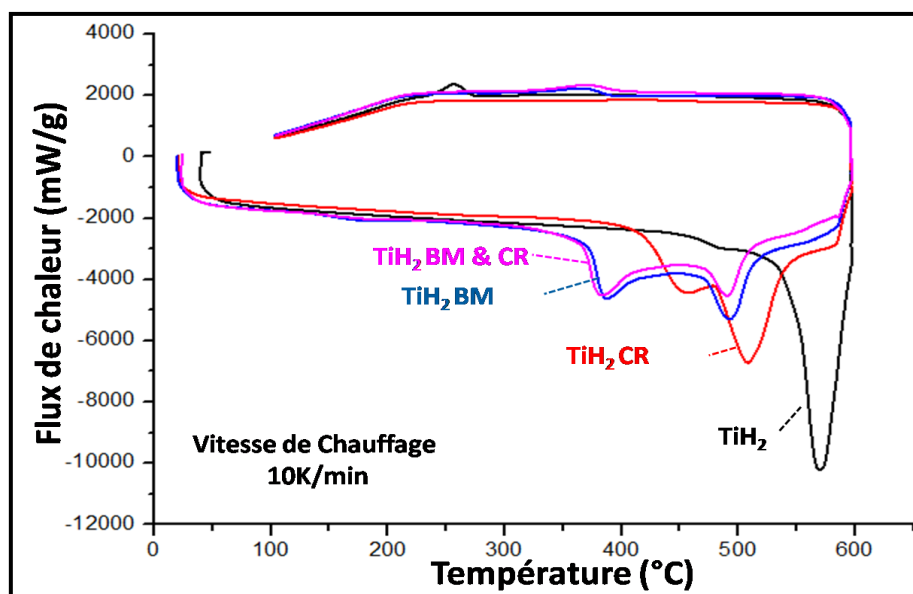


Fig.V.7. Etude calorimétrique sous vide des poudres de TiH₂ broyée 105 minutes (BM), laminée 150 fois (CR), broyée 105 minutes et laminée 150 fois (BM & CR) et TiH₂ de départ (non broyée, non laminée) avec une vitesse de montée en température de 10K/min.

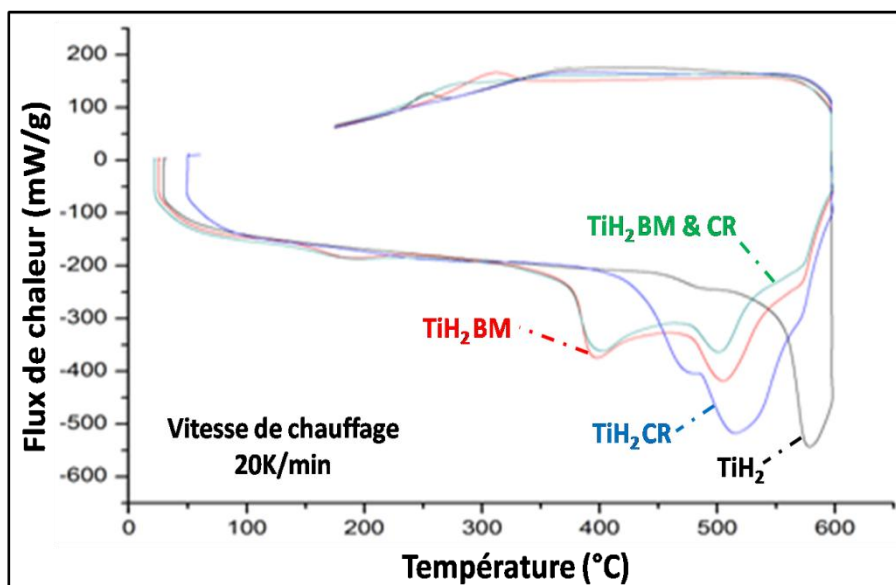


Fig.V.8. Etude calorimétrique sous vide des poudres de TiH_2 broyée 105 minutes (BM), laminée 150 fois (CR), broyée 105 minutes et laminée 150 fois (BM & CR) et TiH_2 de départ (non broyée, non laminée) avec une vitesse de montée en température de 20K/min.

Ces 2 figures nous permettent de mieux expliquer l'origine des 2 pics observés. En effet, l'échantillon micrométrique (non broyé et non laminé) présente un seul pic (le second étant négligeable) alors que l'hydruure broyé et laminé (donc nanostructuré) présente 2 pics endothermiques. La grande surface spécifique du matériau broyé et laminé facilite le départ de l'hydrogène de surface (correspondant au 1^{er} pic) ce qui conduit à une plus basse température de départ. Dans le cas de TiH_2 micrométrique, le pic à basse température est négligeable car le rapport aire de la surface / volume du matériau est négligeable.

De plus, l'aire du pic est proportionnelle à la quantité d'hydrogène libéré. En comparant les courbes correspondant à TiH_2 broyé et TiH_2 broyé et laminé, il apparaît que ce dernier a libéré moins d' H_2 . Ceci confirme que lors du laminage de l'hydruure de titane nanométrique, une certaine quantité d'hydrogène a été libérée (*i.e.* formation de Ti).

Les diffractogrammes de la figure V.9 présentent une comparaison entre l'hydruure broyé 105 minutes, avant (A) et après (B) calorimétrie. Cela confirme que l'hydruure de départ s'est décomposé totalement pour conduire à la formation de titane.

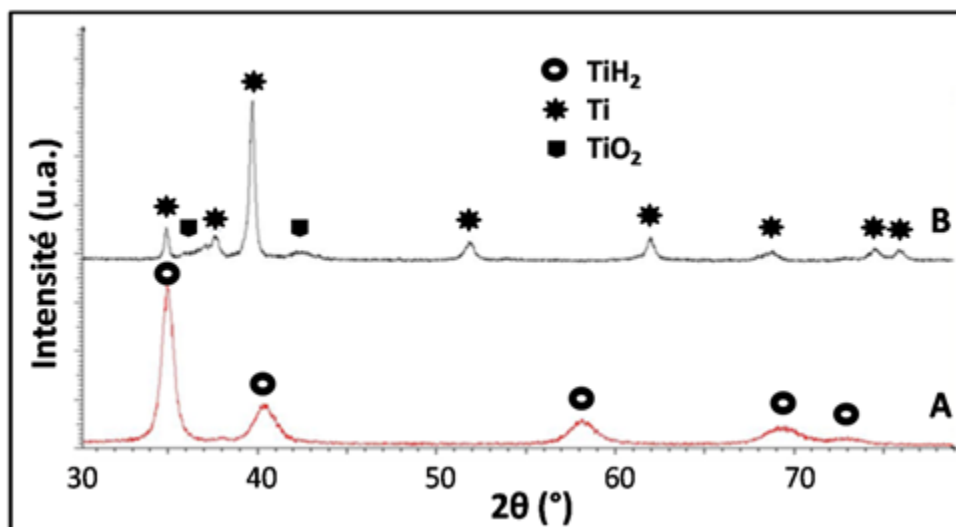


Fig.V.9. Diffractogrammes de rayons X de l'hydruide de titane broyé 105 minutes, avant (A) et après (B) calorimétrie.

Une étude sur du TiH_2 laminé a été réalisée par synchrotron. Les acquisitions sont faites sur l'énergie d'émission du Molybdène (10 000 KeV, soit $\lambda = 0.61947 \text{ \AA}$). Après calibration du logiciel, des mesures à 5, 4, 2 et 1s d'exposition ont été faites.

Le traitement des données est toujours en cours, on ne présente ici (figures V.10 et V.11) qu'un cliché et un diffractogramme de TiH_2 laminé 50 fois après 5 s d'exposition au rayonnement. L'objectif de ces mesures est de mettre en évidence des changements de structure de l'hydruide de titane en fonction de la température et en fonction du traitement mécanique (*i.e.* laminage) appliqué.

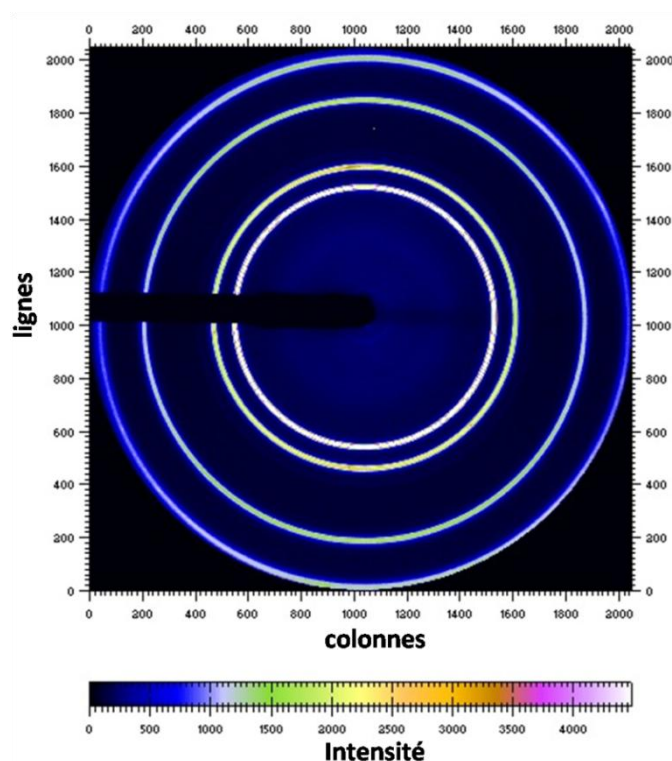


Fig.V.10. Cliché représentant du TiH_2 après 5s d'exposition au synchrotron.

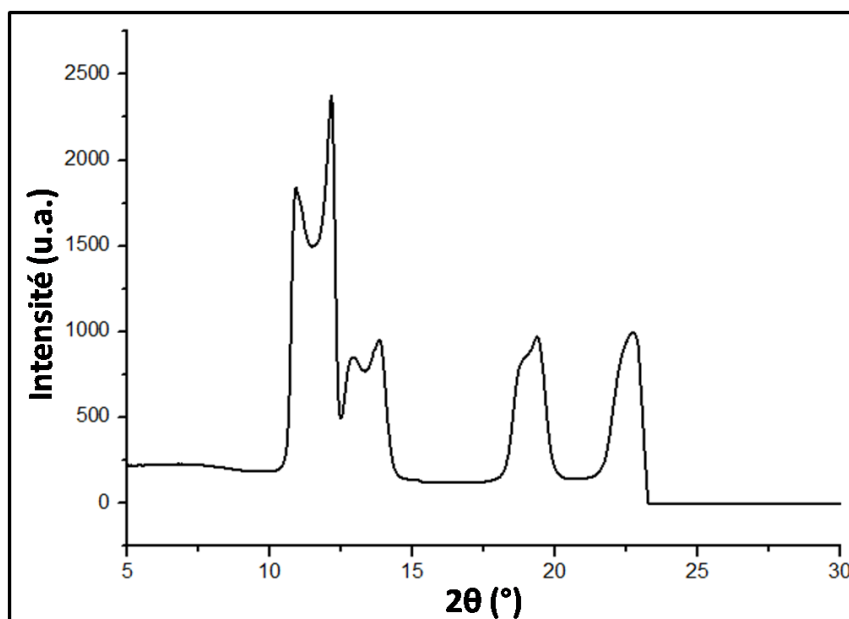


Fig.V.11. DRX de TiH_2 après étude en synchrotron.

V.2.2.4. Laminage de MgH_2

De la même façon, nous avons laminé de l'hydruide de magnésium. L'hydruide a été préféré au magnésium métallique pour limiter l'oxydation dans la mesure où le procédé de laminage est conduit sous air. 50 mg de poudres ont été placées à chaque fois entre 2 plaques en acier 316L et 50 passes ont été réalisées. Après seulement 2 passes la poudre s'est agglomérée en plaque et sa couleur a changé du gris foncé au gris clair. Toutes les 2 passes, la plaque a été cassée en 2 morceaux et empilés l'un sur l'autre pour maximiser la déformation. La figure V.12 montre une comparaison des diffractogrammes de rayons X de MgH_2 avant (A) et après (B) laminage.

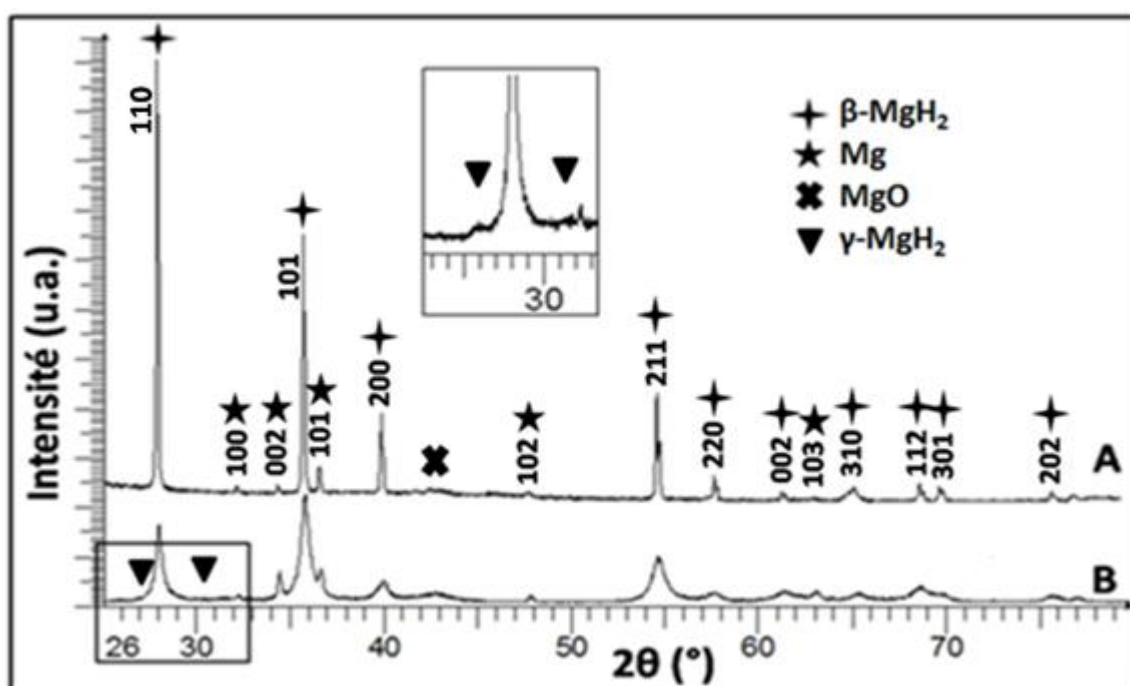


Fig.V.12. Diffractogrammes comparatifs de MgH_2 avant (A) et après (B) laminage.

Les pics de diffraction sont moins intenses et plus larges après laminage ce qui indique la diminution de la taille des cristallites. De plus, en comparant les pics caractéristiques de MgH_2 et Mg , il apparaît que l'intensité de ces derniers n'est plus négligeable. Ceci indique une déshydruration partielle de MgH_2 lors du procédé. La formation d'une faible quantité de magnésium métallique s'accompagne aussi de l'apparition de MgO (halo diffus à $2\theta = 43^\circ$). En comparant les intensités des pics de MgH_2 , nous remarquons une orientation préférentielle selon (1 0 1) après laminage, de même pour les pics du magnésium, l'orientation est remarquée selon le plan (0 0 2).

Le tableau V.2 rassemble les pourcentages relatifs de chaque phase ainsi que les tailles des cristallites correspondantes avant et après laminage (évalués par diffraction des rayons X).

Echantillon	MgH₂		Mg		MgO	
	%	Taille des cristallites (nm)	%	Taille des cristallites (nm)	%	Taille des cristallites (nm)
MgH ₂ avant laminage	94	105	2	116	4	9
MgH ₂ après laminage	71	16	16	19	13	8

Tab.V.2. Pourcentages relatifs (en masse) et tailles des cristallites des différents constituants de la poudre de MgH_2 avant et après laminage.

Ce tableau met en évidence l'influence du laminage : comme le broyage mécanique, il permet de diminuer la taille des cristallites. Dans le cas du laminage ce sont les forces de frottement et surtout de cisaillement qui conduisent à cette modification de la microstructure ; ceci peut être un avantage pour les cinétiques de sorption du magnésium. Notons toutefois que l'augmentation du taux de MgO lors du laminage pourrait être un véritable désavantage. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [25-27]. Enfin, l'augmentation du taux de Mg lors du laminage met en évidence la différence entre les deux procédés de déformation plastiques sévères (*i.e.* broyage et laminage).

La figure V.13 présente le résultat de calorimétrie différentielle à balayage où les pics endothermiques à 440°C (avant laminage (A)) et 430°C (après laminage (B)) sont caractéristiques de la déshydruration de MgH_2 .

La diminution de la taille des cristallites est à l'origine de la diminution de la température de déshydruration. Toutefois, la formation de l'oxyde, surtout en surface, bloque la libération de l'hydrogène. Nous avons donc deux effets antagonistes. D'autre part, la

comparaison de l'aire des pics confirme la déshydratation partielle de l'hydruure de magnésium lors du laminage.

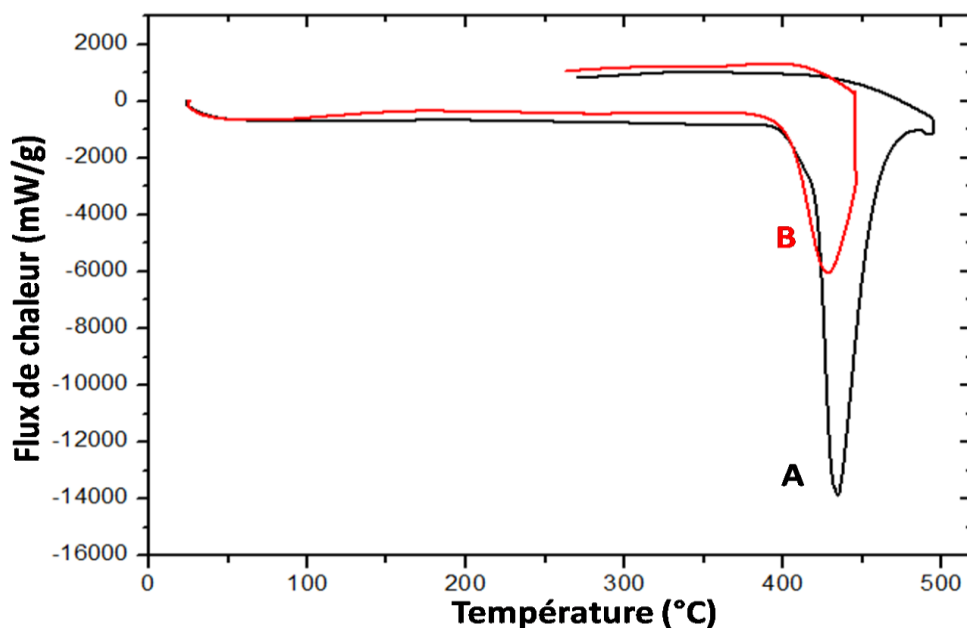


Fig.V.13. Etude calorimétrique (DSC) sur MgH_2 avant (A) et après (B) laminage.

Les cinétiques de sorption de MgH_2 laminé 10 et 50 fois avec ou sans fibres de carbone ont été mesurées à différentes températures. Les figures V.14 et V.15 représentent respectivement une comparaison des absorptions à 300°C et des désorptions à 330°C des différents échantillons.

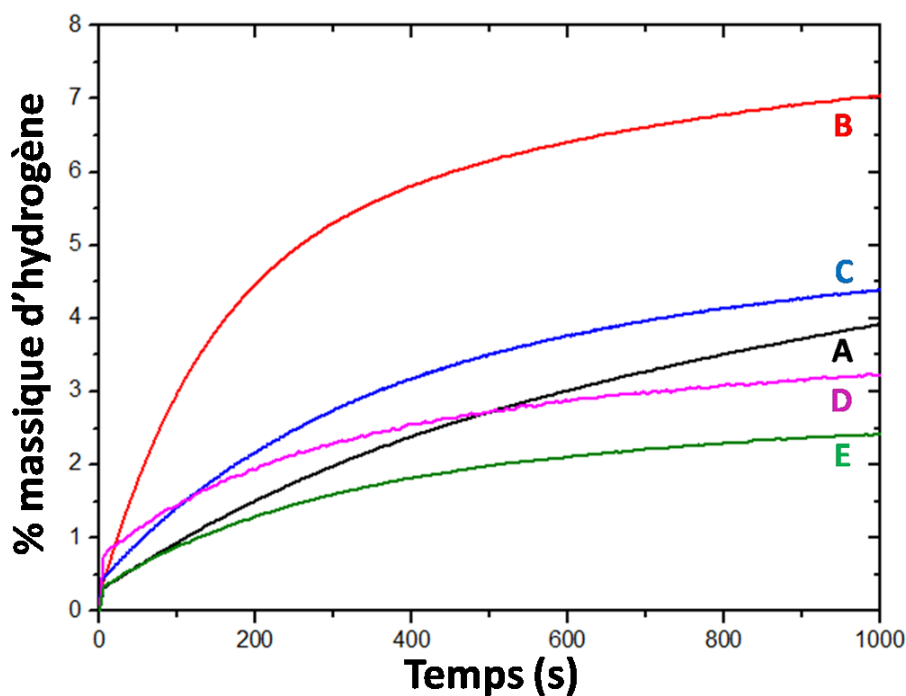


Fig.V.14. Cinétiques d'absorption de l'hydrogène à 300°C après déshydratation de MgH_2 commercial (A), broyé pendant 10h (B), laminé 10 fois (C), laminé 50 fois (D) et laminé 10 fois avec 10% m. de fC (E).

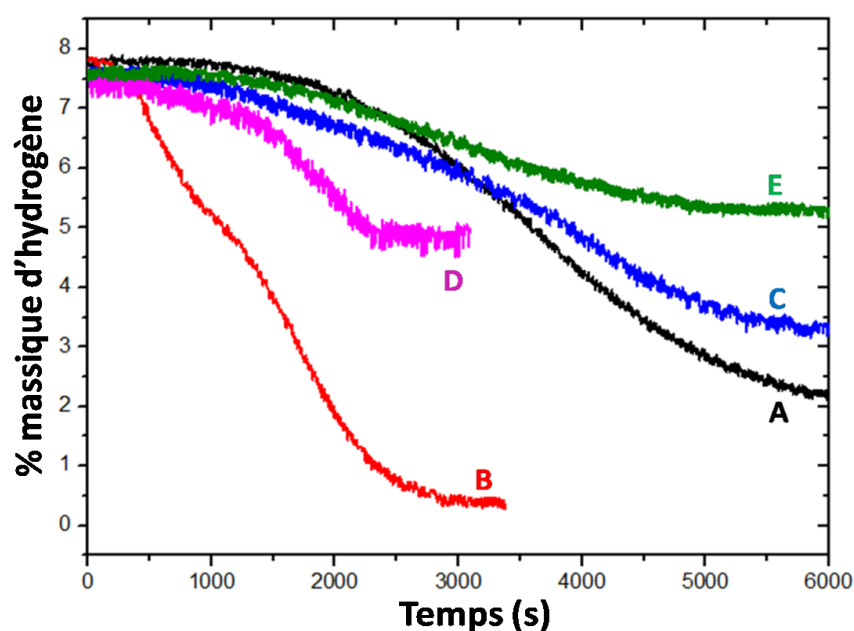


Fig.V.15. Cinétiques de désorption à 330°C de MgH₂ commercial (A), broyé pendant 10h (B), laminé 10 fois (C), laminé 50 fois (D) et laminé 10 fois avec 10% m. de fC (E).

En figure V.14, nous remarquons un changement brusque de la pente des courbes d'absorption des échantillons laminés et ceci après quelques secondes du départ. Ce phénomène peut être caractéristique d'une élévation brutale de température dans l'échantillon laminé et que les conditions s'approchent de l'équilibre thermodynamique où la réaction d'hydruration devient plus lente. Ce phénomène est semblable à celui observé par Moretto et al [28] et par Garrier et al [29].

La relation d'Avrami-Erofeev [30] (voir Chapitre III-II.3.2) a été utilisée pour calculer les énergies d'activation des réactions d'absorption et de désorption des différents échantillons laminés. Le tableau V.3 résume l'ensemble des résultats.

	Energie d'activation de MgH ₂ (kJ/mol)				
Echantillons	Commercial	Broyé 10h	Laminé 10 fois	Laminé 10 fois + fibres de C	Laminé 50 fois
Absorption	82	72	78	71	54

Tab.V.3. Energies d'activation de la réaction d'absorption par le magnésium après différents traitements.

Le broyage semble plus efficace pour abaisser l'énergie d'activation. Toutefois un résultat surprenant (et non expliqué) est obtenu après 50 passes. Ce dernier résultat est cependant à confirmer. Finalement, les micrographies présentées en figures V.16 (a et b) mettent en évidence la présence de nombreuses petites particules agglomérées après laminage alors qu'avant, les particules étaient de l'ordre de quelques dizaines de microns.

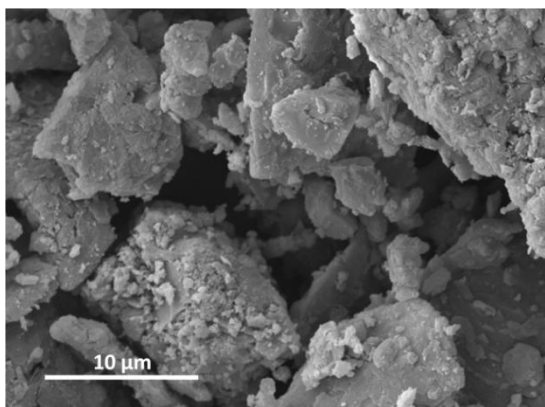


Fig.V.16.a. Micrographie MEB de MgH_2 avant laminage.

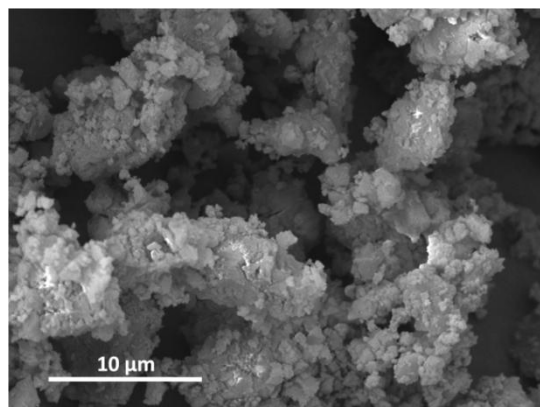


Fig.V.16.b. Micrographie MEB de MgH_2 après laminage (50 fois).

V.2.3 Equal Channel Angular Pressing (ECAP)

Ce travail est le résultat d'une collaboration avec l'université de Melbourne en Australie. L'ECAP est un procédé qui peut induire une grande déformation plastique dans les matériaux sans modifier leur taille, leur forme ou leur dimension. Un moule est formé à partir de deux canaux de même section et formant un angle. La déformation se produit ainsi au niveau de cet angle en pressant le matériau. La contrainte dépend de l'angle et du rayon de l'intersection des canaux. Tous nos essais ont été fait avec un moule dont l'angle était de 90° (cf figure V.17) et sans contre pression.

Nous avons réalisé cette étude sur les hydrures de Ti et de Mg micro et nanométrique. A chaque fois, la poudre est mise dans un tube en cuivre qui sert à sa protection et le tout est ensuite compacté à l'intérieur de l'appareil. La figure V.17 présente un schéma descriptif de la méthode.

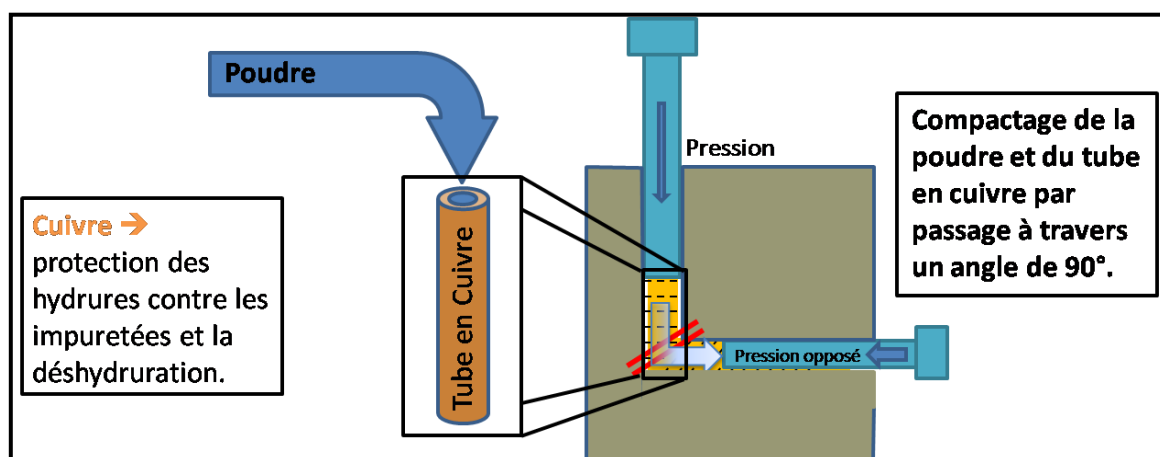


Fig.V.17. Schéma descriptif de la technique ECAP.

Nous détaillerons par la suite l'étude de l'hydruire de titane. Celle sur l'hydruire de magnésium ne sera présentée que de manière succincte car par manque de temps peu de caractérisations ont été réalisées sur ces échantillons.

V.2.3.1. ECAP de TiH_2

2 et 5 passages à 20°C et 3 passages à 100°C ont été réalisés sur la poudre nanométrique de TiH_2 . La figure V.18 présente une comparaison des diffractogrammes des rayons X de TiH_2 nanométrique traité ou non par ECAP.

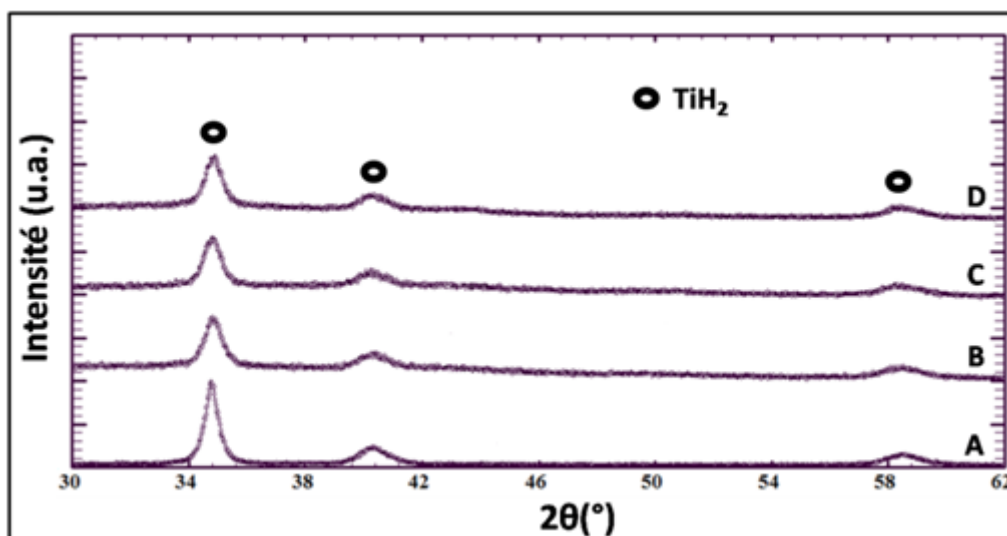


Fig.V.18. Diffractogrammes de rayons X de l'hydruure de titane broyé pendant 90min (A), puis après 2 passes (B) et 5 passes (C) en ECAP à 20°C et après 3 passes en ECAP à 100°C (D).

La diminution de l'intensité des pics et leur élargissement après ECAP montre que ce traitement de déformation plastique sévère entraîne une diminution supplémentaire de la cristallinité par rapport au broyage mécanique. Le calcul des tailles des cristallites par l'équation de Scherrer montre une diminution de 13 nm après "broyage" à 9 nm après "broyage + ECAP" (à 20°C et à 100°C). Cette diminution de la taille des cristallites se fait de manière concomitante à la densification. Il est à noter que l'augmentation de température (qui reste toutefois limitée) durant le processus d'ECAP n'a pas d'effet sur la croissance cristalline de TiH_2 nanométrique.

Les figures V.19.a, b et c présentent respectivement les micrographies MEB de TiH_2 après les 3 modes de traitement ECAP (2 et 5 passes à 20°C et 3 passes à 100°C). L'ECAP est un procédé de densification à froid (*i.e.* les échantillons après ECAP sont des blocs). Les micrographies montrent des parties où les poudres ont été très bien soudées et densifiées (formation de blocs de particules nanométriques de TiH_2). Ceci est encore plus remarquable pour l'échantillon traité par ECAP à 100°C (figure V.19.c) dans la mesure où l'augmentation de température est un avantage pour la densification.

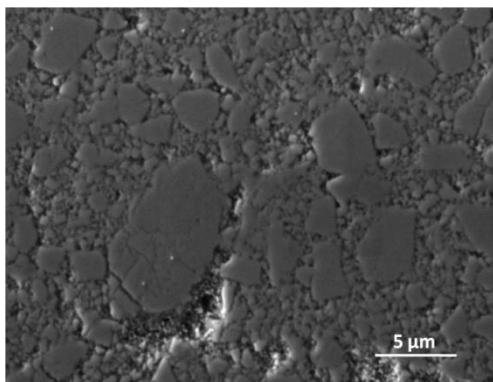


Fig.V.19.a. Micrographie MEB de nano-TiH₂ après 2 passes en ECAP à 20°C.

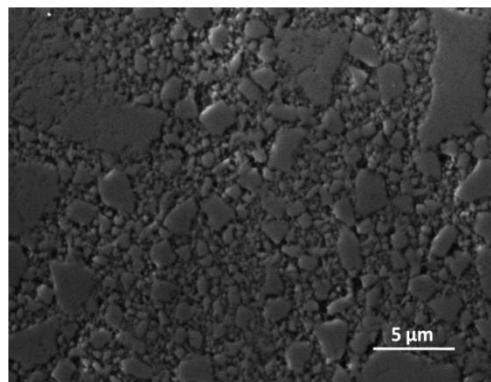


Fig.V.19.b. Micrographie MEB de nano-TiH₂ après 5 passes en ECAP à 20°C.

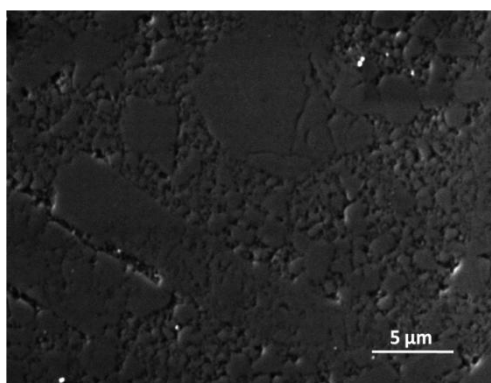


Fig.V.19.c. Micrographie MEB de nano-TiH₂ après 3 passes en ECAP à 100°C.

Une étude de la variation de la température de désorption de l'hydrure de titane a été réalisée par calorimétrie. La figure V.20 présente ces résultats.

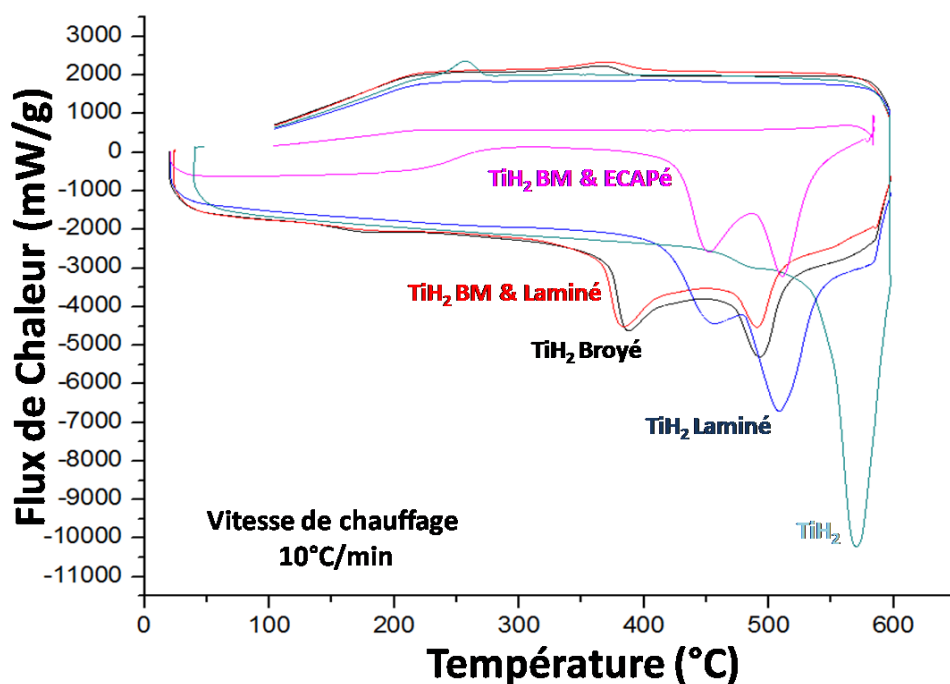


Fig.V.20. Résultats de l'étude calorimétrique réalisée sous vide avec une vitesse de montée en température de 10K/min. Les échantillons sont : TiH₂ non-traité, laminé 150 fois, broyé 105 minutes, broyé puis laminé 150 fois et broyé puis Ecapé 3 fois à 100°C.

Au contraire du laminage qui conduisait à une diminution de la température de désorption de l'hydruure (*i.e.* déstabilisation de l'hydruure), l'ECAP conduit à des températures de désorption plus élevées (*e.g.* par rapport à l'échantillon broyé et broyé laminé). Ceci s'explique par la forme macroscopique du matériau : dans le cas de l'ECAP, l'échantillon ne se présente plus sous forme de poudre mais sous la forme d'un matériau massif densifié. Même si les tailles de cristallites sont les plus petites obtenues parmi toutes les techniques de traitement utilisées (broyage mécanique, laminage et ECAP), la très faible surface spécifique de l'échantillon ne permet pas d'avoir de bonnes cinétiques. De plus, nous pouvons remarquer l'existence d'un « pic » (ou halo) exothermique entre 240°C et le premier pic de désorption. Ce phénomène exothermique est la signature d'une transition de phase ou d'une recristallisation qui tendra à décaler les autres phénomènes endothermiques vers des plus hautes températures (compensation de la diminution de chaleur due à la désorption par l'élévation de température qui la précède). C'est une autre explication de l'apparition des pics de désorption après ECAP à plus hautes températures.

Dans le but de calculer les énergies d'activation des réactions de désorption des différents échantillons traités par ECAP, les études calorimétriques ont été réalisées en utilisant différentes vitesses de montée en température. Les résultats sont présentés en figures V.21, V.22 et V.23.

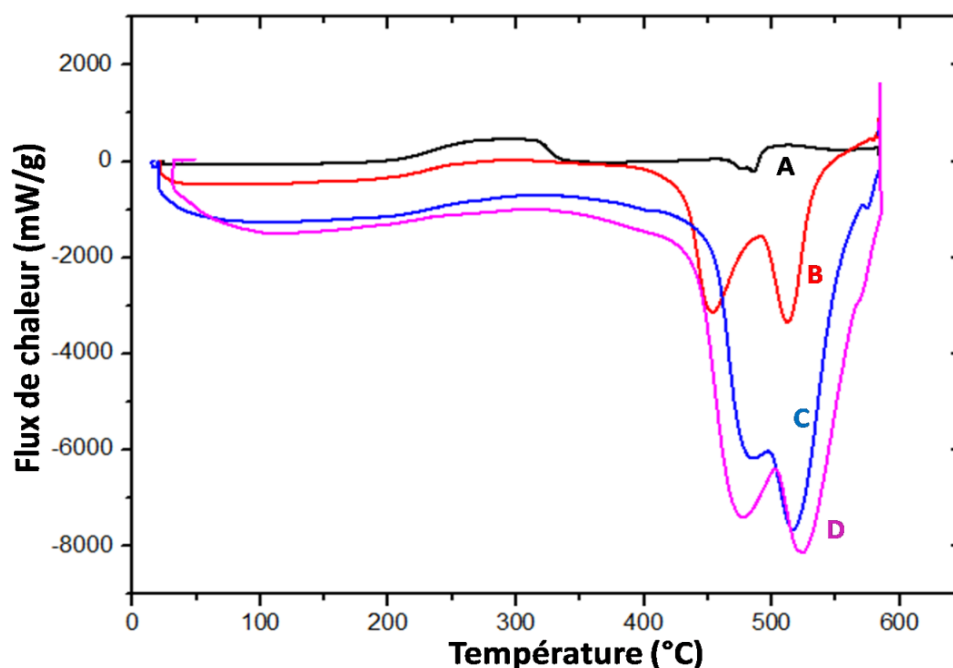


Fig.V.21. Courbes calorimétriques de nano-TiH₂ après 2 passes en ECAP à 20°C, réalisées sous vide avec des vitesses de montée en température de 1K/min (A), 5K/min (B), 20K/min (C) et 30K/min (D).

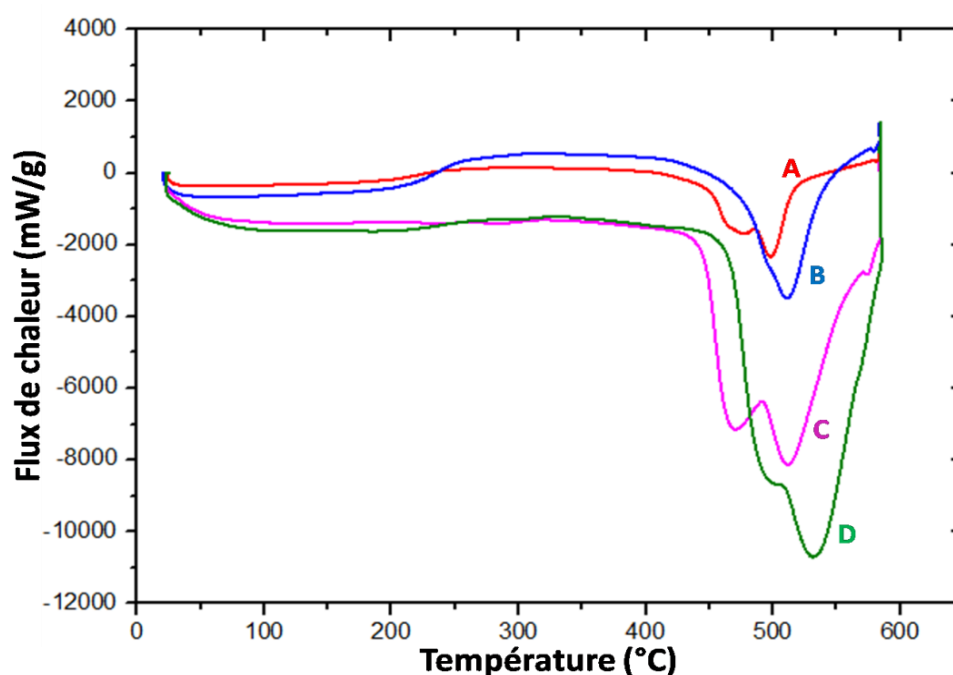


Fig.V.22. Courbes calorimétriques de nano-TiH₂ après 5 passes en ECAP à 20°C, réalisées sous vide avec des vitesses de montée en température de 5K/min (A), 10K/min (B), 20K/min (C) et 30K/min (D).

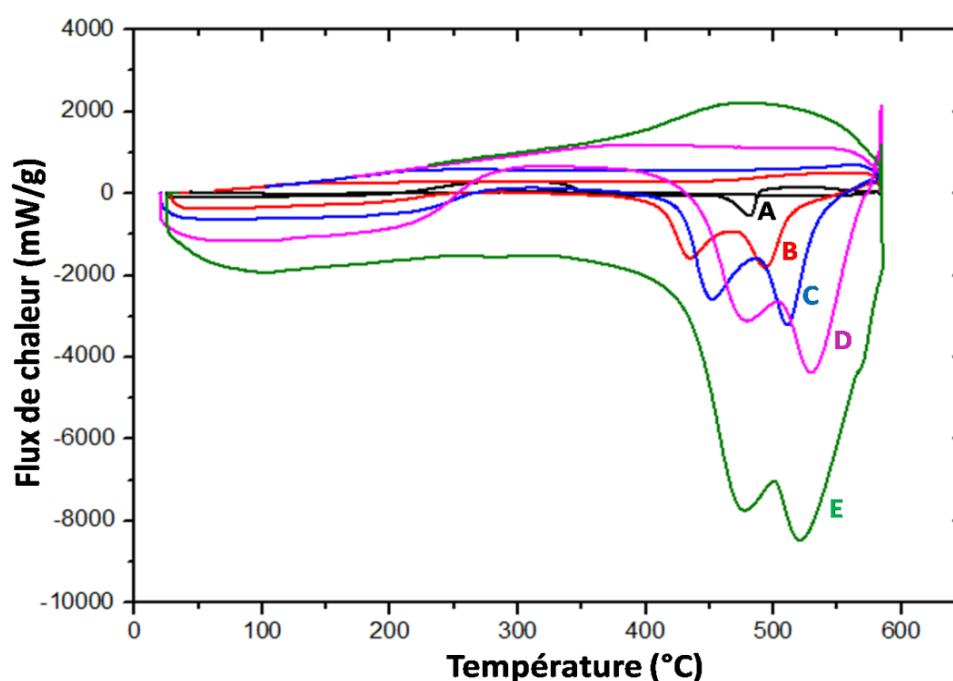


Fig.V.23. Courbes calorimétriques de nano-TiH₂ après 3 passes en ECAP à 100°C, réalisées sous vide avec des vitesses de montée en température de 1K/min (A), 5K/min (B), 10K/min (C), 20K/min (D) et 30K/min (E).

L'augmentation de la vitesse de montée en température entraîne une apparition du phénomène exothermique à plus haute température ce qui est à relier à la vitesse de réponse de l'échantillon. Par exemple, sur la figure V.21, la transition observée pour une vitesse de montée en température de 1 K/min, commence et se termine avant la désorption. Pour les autres vitesses de montée en température, la transition s'arrête au moment où la

déshydruration commence. En effet en calorimétrie différentielle, on mesure un flux de chaleur et donc, une élévation de température dans le milieu causée par une réaction peut perturber la baisse de température qui a pour origine une autre réaction. Ceci est très clair pour les mesures où il y a une « bosse » exothermique intense juste avant le premier pic endothermique. Dans ce cas, ce dernier se déforme et se décale vers le deuxième pic (courbe C de la figure V.21, courbes B et D de la figure V.22). De plus, en observant la courbe E de la figure V.23, nous remarquons que le phénomène exothermique qui débute avant la désorption continue d'exister après celle-ci : cela affectera la taille des pics (il est alors difficile de faire une bonne déconvolution des 2 pics) et leurs positionnements (d'où une incidence sur le calcul de l'énergie d'activation).

Comme précédemment, l'équation de Kissinger a été utilisée pour le calcul des énergies d'activation de la réaction de déshydruration de TiH_2 traité par ECAP. Pour les raisons exposées ci-dessus (superposition de plusieurs phénomènes), nous n'avons pas calculé l'énergie d'activation correspondant au premier pic endothermique (désorption de l'hydrogène de surface). Le tableau V.4 résume toutes les valeurs d'énergie d'activation de la réaction de déshydruration de TiH_2 après les différents traitements.

Echantillons	Energie d'activation de la réaction de désorption (kJ/mol)
<i>2 passages en ECAP à 20°C</i>	420
<i>5 passages en ECAP à 20°C</i>	267
<i>3 passages en ECAP à 100°C</i>	286

Tab.V.4. Energies d'activation de la réaction de désorption des 3 échantillons de TiH_2 .

Le rôle bénéfique de l'ECAP est clairement visible dans ce tableau. La multiplication des passes et l'augmentation de température permettent un abaissement notable de l'énergie d'activation. L'ECAP permet même d'abaisser l'énergie d'activation à des valeurs inférieures à celles reportées dans le cas de l'association broyage + laminage. Cela montre que les contraintes mécaniques, générées lors de l'ECAP, sont très importantes et qu'elles permettent d'optimiser la microstructure du matériau.

Un échantillon de TiH_2 micrométrique a également été traité par ECAP (5 passes à température ambiante). Un échantillon dense a été obtenu. La figure V.24 montre les diffractogrammes de rayons X de TiH_2 micrométrique (A), broyé pendant 105 minutes (B), laminé 50 fois (C) et après 5 passes en ECAP (D).

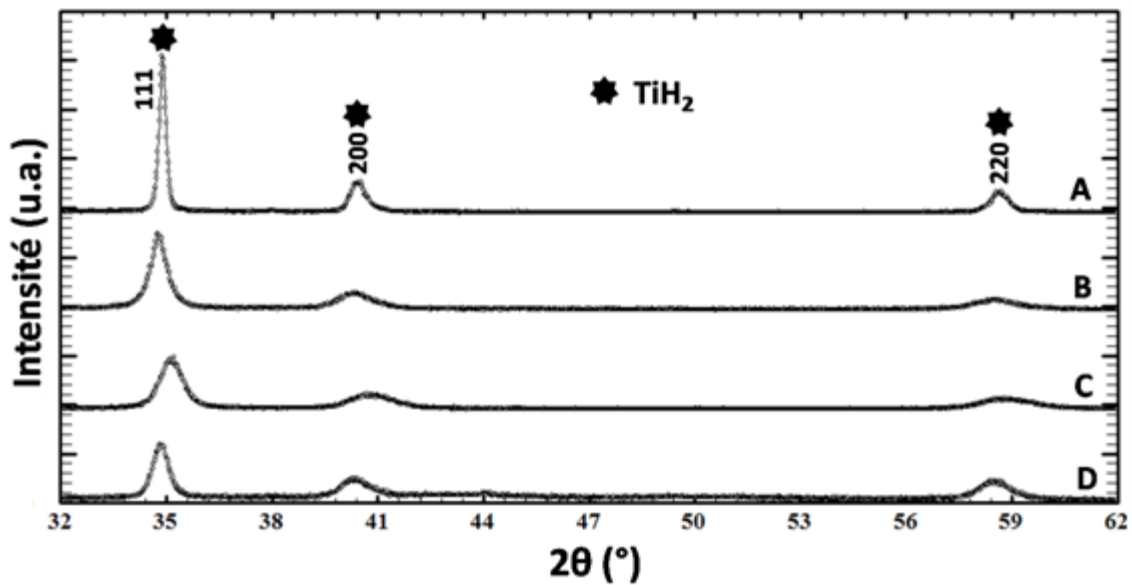


Fig.V.24. Diffractogrammes de rayons X de TiH_2 micrométrique (A), TiH_2 après 105 minutes BM (B), après 50 laminages (C) et après 5 passes en ECAP (D).

Les 3 procédés mentionnés ci-dessus (*i.e.* broyage, laminage, ECAP) engendrent des déformations et une diminution de la cristallinité. Ce phénomène est encore plus marqué dans le cas du broyage et du laminage. Les tailles de cristallites sont présentées en figure V.25.

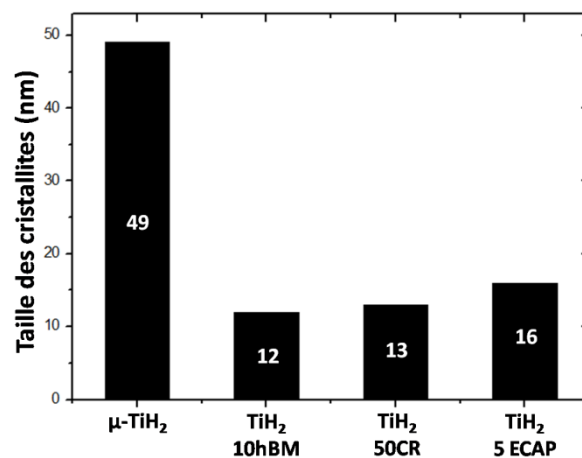


Fig.V.25. Comparaison des tailles de cristallites de TiH_2 après différents traitements. (NB : 50 CR = 50 passes en laminage).

Rappelons que 50 passes au laminoir nécessitent 30 minutes et que cela se fait sous air et sans protection de la poudre tandis que pour l'ECAP un tube en cuivre sert à protéger la poudre. Cette méthode reste complexe à mettre en œuvre et plusieurs heures sont nécessaires pour réaliser 5 passes.

Une micrographie MEB de TiH_2 après 5 passes en ECAP à température ambiante est présentée à la figure V.26.

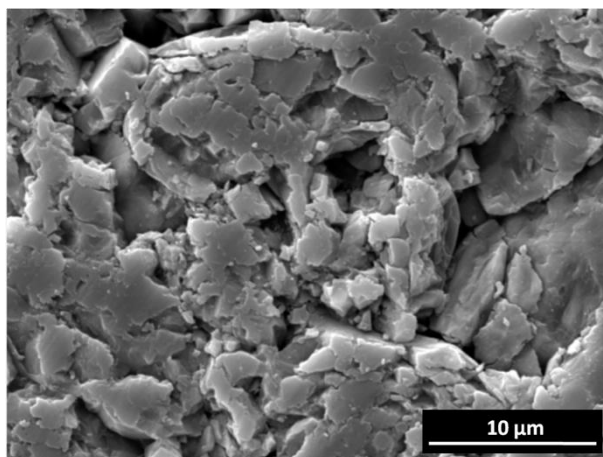


Fig.V.26. Micrographie MEB de TiH_2 micrométrique après 5 passes en ECAP à température ambiante.

Il est clair sur cette figure que la densification n'est pas totale. Il persiste de nombreux pores. Rappelons toutefois que cette densification se fait à température ambiante.

V.2.3.2. ECAP de MgH_2

Même si cette partie d'étude reste incomplète, il est intéressant de faire une première comparaison des effets de l'ECAP par rapport au broyage mécanique et au laminage (traités dans le chapitre III et V respectivement).

5 passes ont été réalisées à température ambiante et le diffractogramme de la poudre ainsi obtenue est présenté en figure V.27 (avec celui de l'hydruure commercial et du produit laminé 10 fois à titre de comparaison).

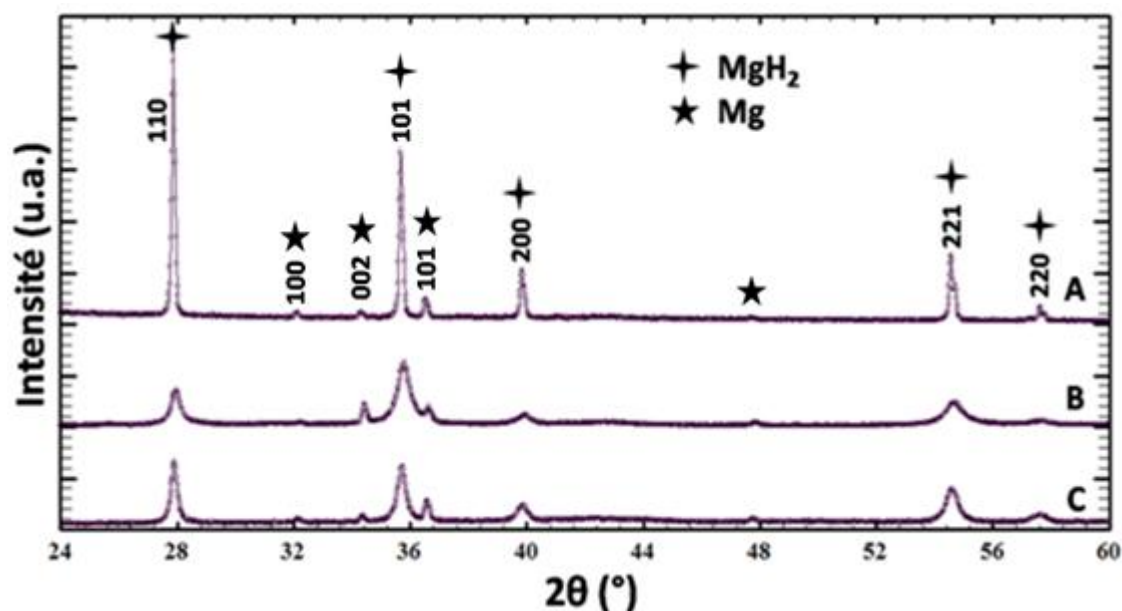


Fig.V.27. Diffractogrammes de rayons X de MgH_2 commercial (A), MgH_2 laminé 10 fois (B) et MgH_2 après 5 passes en ECAP (C).

L'ECAP, comme le laminage, tend à amorphiser la poudre d'hydruure (comme dans le cas de TiH_2). Ce procédé conduit également à l'obtention d'une orientation préférentielle selon les plans (1 0 1) (le pic relatif au plan (1 0 1) de l'hydruure devient plus intense que celui relatif au plan (1 1 0)) et (2 2 1). L'orientation préférentielle selon (1 0 1) est toutefois moins marquée dans le cas de l'ECAP par rapport au laminage. D'autre part, l'ECAP engendre une orientation préférentielle selon (1 0 1) du métal Mg au contraire du laminage où cette orientation est observée selon le plan (0 0 2).

Afin de vérifier cet effet d'orientation préférentielle, nous avons traité par ECAP une poudre d'hydruure préalablement broyé. Les diffractogrammes de MgH_2 après broyage puis après broyage et ECAP sont présentés en figure V.28.

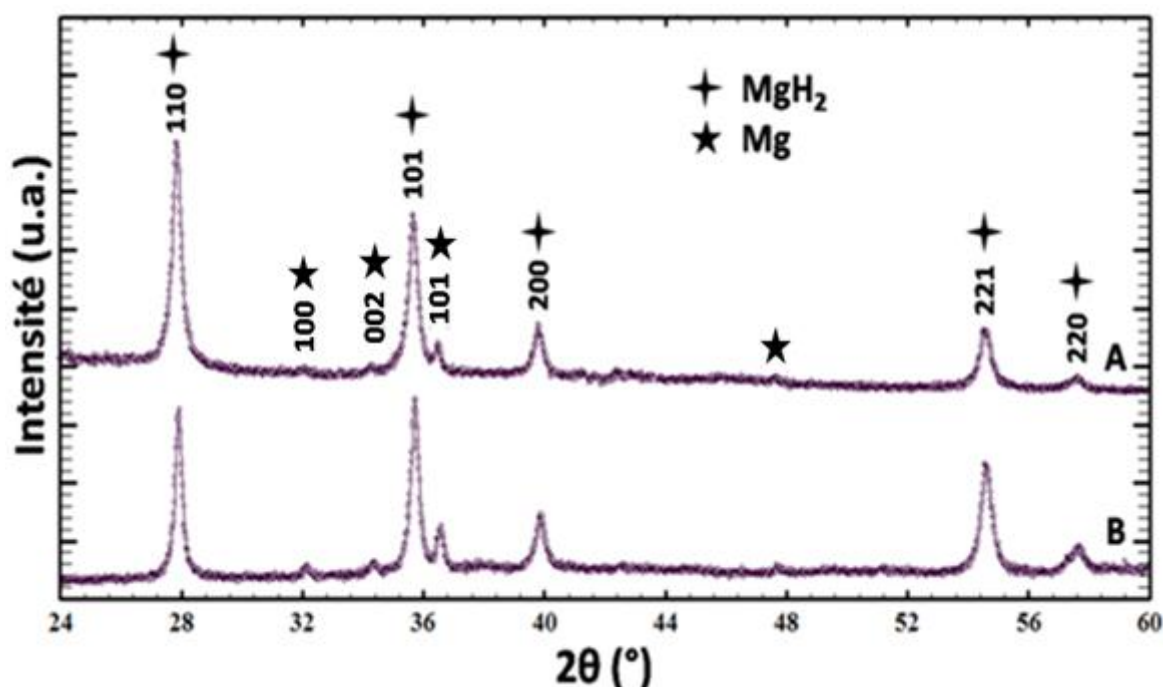


Fig.V.28. Diffractogrammes de rayons X de MgH_2 broyé pendant 10h (A) et broyé puis traité par ECAP (5 passes) (B).

En comparant les pics de diffraction, et notamment ceux relatifs aux plans (1 1 0) et (1 0 1), nous remarquons que le broyage mécanique (A) n'a pas d'effet d'orientation préférentielle au contraire de l'ECAP et ce même si l'ECAP est réalisé sur de la poudre nanométrique. Une orientation est aussi observée selon le plan (2 2 1). En comparant les pics relatifs à Mg (*i.e.* sous forme de traces), une orientation préférentielle est observée selon le plan (1 0 1), ce qui est conforme avec les travaux de Lima et al [31].

Les figures V.29 et V.30 présentent respectivement des micrographies MEB de MgH_2 et de MgH_2 broyé 10 h puis traité par ECAP (5 passes).

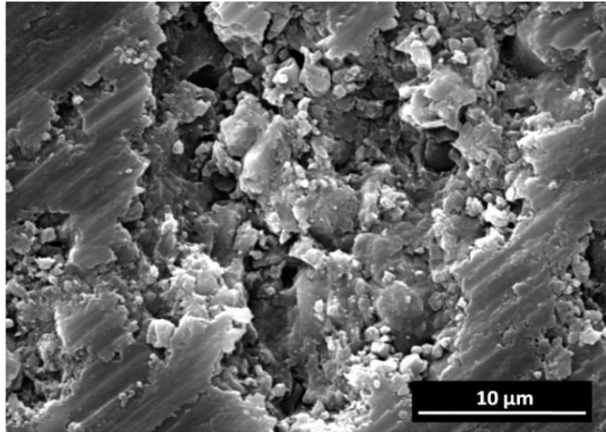


Fig.V.29. Micrographie MEB de MgH_2 initial après 5 passes en ECAP.

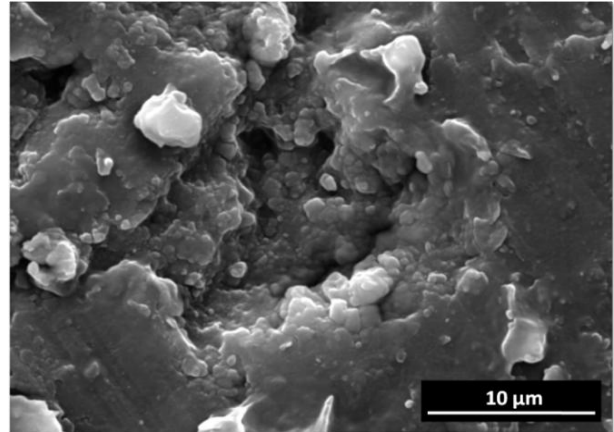


Fig.V.30. Micrographie MEB de MgH_2 broyé puis après 5 passes en ECAP.

Il apparaît sur ces micrographies que l'ECAP permet d'obtenir un matériau beaucoup plus dense et donc de diminuer la porosité du matériau.

Finalement, les valeurs de microdéformations de MgH_2 et de TiH_2 après les différents traitements de broyage, laminage et ECAP sont présentées dans le tableau V.5. Ces valeurs ont été calculées à partir de l'équation de Warren-Averbach (diagramme de Williamson-Hall) [32] :

$$\beta \cdot \cos\theta = \langle \mu\sigma \rangle \cdot \sin\theta + \lambda/L \quad (V.2)$$

avec β : la largeur intégrale des pics ; $\mu\sigma$: la microdéformation ; λ : la longueur d'onde et L : la taille des cristallites.

Echantillons		Microdéformations (%)
MgH_2	10 laminages	0,13
	50 laminages	0,2
	50 laminages + 10% m. fibres de carbone	0,25
	5 passes ECAP	0,3
	10h BM + 5 passes ECAP	0,18
TiH_2	50 laminages	0,3
	150 laminages	0,43
	5 passes ECAP	0,6
	105 min BM + 2 passes ECAP	0,33

Tab.V.5. Comparaison des microdéformations mesurées dans les hydrides de titane et de magnésium après différents traitements.

A partir de ce tableau, il apparaît que les microdéformations dans l'hydruure de titane sont plus importantes que celles dans l'hydruure de magnésium. Ceci est relié aux différences de propriétés mécaniques entre les deux hydruures. D'autre part, en augmentant le nombre de passage au laminoir, on augmente les microdéformations dans la poudre mais l'augmentation n'est pas linéaire (forte déformation lors des premiers passages puis cela tend vers une limite). De plus, un nombre faible de passage en ECAP est plus efficace que le laminage pour la création de microdéformations. Enfin, il paraît que ces dernières sont plus prononcées par ECAP sur une poudre non broyée par rapport à une poudre broyée. La poudre broyée étant plus fine, elle « adapte » plus facilement les déformations.

V.3. Conclusion

Dans ce chapitre, 2 procédés de déformation plastique sévère ont été appliqués sur les poudres d'hydruure de titane et de magnésium : le laminage et l'ECAP. Leurs effets sur la déstabilisation de TiH_2 et de MgH_2 ont été étudiés. L'hydruure de titane a fait l'objet de plus d'attention car il est plus stable dans l'air que l'hydruure de magnésium. En effet l'ECAP et le laminage sont des procédés industriels (ou industrialisables) qui se déroulent sous air.

Nous avons préparé 2 types d'hydruure de titane : (i) non broyé (*i.e.* micrométrique) et (ii) broyé (*i.e.* nanométrique). Le premier est obtenu par traitement thermique sous hydrogène et le deuxième par broyage mécanique de ce dernier. Il en va de même pour l'hydruure de magnésium (synthèse détaillée au chapitre III).

Le laminage a montré un grand effet sur la déstabilisation des hydruures. A titre d'exemple, après 150 passes, la température de désorption de TiH_2 a diminué (i) de 110°C pour l'hydrogène de surface et (ii) de 60°C pour l'hydrogène de cœur.

Le broyage mécanique semble encore plus efficace. En effet, après quelques heures de broyage, la température de déshydruration est abaissée d'une cinquantaine de degré dans le cas de l'hydruure de magnésium. Le laminage quand à lui ne permet d'obtenir qu'une diminution de 10°C de la température de désorption de MgH_2 . De plus, une déshydruration partielle est observée en cours du traitement (sous air) ce qui se traduit par une oxydation partielle du matériau (et donc une diminution de la capacité maximale de stockage). Ainsi, les cinétiques d'absorption de MgH_2 laminé montrent une amélioration des vitesses d'hydruration par rapport à MgH_2 commercial, mais avec des pertes de capacité due à la formation d'oxyde.

L'ECAP déstabilise également les hydrures mais contrairement au laminage, l'ECAP conduit à une augmentation de la température de désorption d'une poudre broyée (attribuable à la densification qui bloque le passage du gaz).

Le laminage a orienté l'hydrure de magnésium selon le plan (1 0 1) et le magnésium selon (0 0 2) quant à l'ECAP, l'orientation du premier est selon (1 0 1) et (2 2 1) et le second selon (1 0 1).

Finalement, un pourcentage plus élevé de microdéformations est généré par ECAP comparé au laminage, même avec un nombre de passage plus faible.

Références Bibliographiques du chapitre V

- [1] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A.V. Neste, R. Schulz, *Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride*, J. Alloys Compd., 293–295 (1999) 495–500.
- [2] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A.V. Neste, R. Schulz, *Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems*, J. Alloys Compd., 292 (1999) 247–252.
- [3] M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann, *Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites*, Scripta Mater., 56 (2007) 841–846.
- [4] A. Vaichere, D.R. Leiva, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, *Synthesis of MgH_2 and Mg_2FeH_6 by reactive milling of Mg-based mixtures containing fluorine and iron*, Mater. Sci. Forum, 570 (2008) 39–44.
- [5] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials*, J. Alloys Compd., 315 (2001) 237–242.
- [6] J.F.R.d. Castro, A.R. Yavari, A. LeMoulec, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, *Improving H-sorption in MgH_2 powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying*, J. Alloys Compd., 389 (2005) 270–274.
- [7] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *Hydrogen absorption kinetics of the catalyzed MgH_2 by niobium oxide*, J. Alloys Compd., 446–447 (2007) 67–71.
- [8] M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Tailoring Hydrogen Storage Materials Towards Application*, Adv. Eng. Mater., 8 (2006) 377–385.
- [9] V. Skripnyuk, E. Buchman, E. Rabkin, Y. Estrin, M. Popov, S. Jorgensen, *The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy*, J. Alloys Compd., 436 (2007) 99–106.
- [10] V. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin, R. Lapovok, *The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy*, Acta Mater., 52 (2004) 405–414.
- [11] V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, Y. Estrin, R. Lapovok, *Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing*, Int. J. Hydrogen Energ., 34 (2009) 6320–6324.
- [12] Y. Kusadome, K. Ikeda, Y. Nakamori, S. Orimo, Z. Horita, *Hydrogen storage capability of $MgNi_2$ processed by high pressure torsion*, Scripta Mater., 57 (2007) 751–753.
- [13] T.T. Ueda, M. Tsukahara, Y. Kamiya, S. Kikuchi, *Preparation and hydrogen storage properties of Mg–Ni– Mg_2Ni laminate composites*, J. Alloys Compd., 386 (2004) 253–257.

- [14] K. Tanaka, N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama, T.T. Ueda, M. Tsukahara, H. Miyamura, S. Kikuchi, *Investigation of micro-structural transition through disproportionation and recombination during hydrogenation and dehydrogenation in Mg/Cu super-laminates*, J. Mater. Sci., 43 (2008) 3812–3816.
- [15] N. Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, T.T. Ueda, Y. Kamiya, M. Tsukahara, H. Miyamura, S. Kikuchi, *Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure*, J. Alloys Compd., 446–447 (2007) 543–548.
- [16] J. Dufour, J. Huot, *Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5 at.%, J. Alloys Compd.*, 439 (2007) L5–L7.
- [17] J. Dufour, J. Huot, *Study of Mg₆Pd alloy synthesized by cold rolling*, J. Alloys Compd., 446–447 (2007) 147–151.
- [18] L.T. Zhang, K. Ito, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Hydrogen absorption and desorption in a B2 single-phase Ti–22Al–27Nb alloy before and after deformation*, Acta Mater., 49 (2001) 751–758.
- [19] L.T. Zhang, K. Ito, V.K. Vasudevan, M. Yamaguchi, *Effects of cold-rolling on the hydrogen absorption/desorption behaviour of Ti–22Al–27Nb alloys*, Mater. Sci. Eng. A, 329–331 (2002) 362–366.
- [20] S. Amira, S.F. Santos, J. Huot, *Hydrogen sorption properties of Ti–Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling*, Intermetallics 18 (2010) 140–144.
- [21] S. Couillaud, H. Enoki, S. Amira, J.L. Bobet, E. Akiba, J. Huot, *Effect of ball milling and cold rolling on hydrogen storage properties of nanocrystalline TiV_{1.6}Mn_{0.4} alloy*, J. Alloys Compd., 484 (2009) 154–158.
- [22] H. Liu, P. He, J.C. Feng, J. Cao, *Kinetic study on non-isothermal dehydrogenation of TiH₂ powders*, Int. J. Hydrogen Energ., 34 (2009) 3018–3025.
- [23] V. Bhosle, E.G. Baburaj, M. Miranova, K. Salama, *Dehydrogenation of TiH₂*, Mater. Sci. Eng. A, 356 (2003) 190–199.
- [24] H.E. Kissinger, *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Anal. Chem., 29 (1957) 1702–1706.
- [25] D.R. Leiva, A.M. Jorge, T.T. Ishikawa, J. Huot, D. Fruchart, S. Miraglia, C.S. Kiminami, W.J. Botta, *Nanoscale Grain Refinement and H-Sorption Properties of MgH₂ Processed by High-Pressure Torsion and Other Mechanical Routes*, Adv. Eng. Mater., 12 (2010) 786–792.
- [26] J. Lang, J. Huot, *A new approach to the processing of metal hydrides*, J. Alloy. Compd., 509 (2011) L18–L22.
- [27] S.D. Vincent, J. Huot, *Effect of air contamination on ball milling and cold rolling of magnesium hydride*, J. Alloy. Compd., 509 (2011) L175–L179.

- [28] P. Moretto, C. Zlotea, F. Dolci, A. Amieiro, J.-L. Bobet, A. Borgschulte, D. Chandra, H. Enoki, P. De Rango, D. Fruchart, J. Jepsen, M. Latroche, I. Llamas Jansa, D. Moser, S. Sartori, S.M. Wang, J.A. Zan, *A Round Robin Test exercise on hydrogen absorption/desorption properties of a magnesium hydride based material*, Int. J. Hydrogen Energ., 38 (2013) 6704–6717.
- [29] S. Garrier, A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, B. Delhomme, D. Fruchart, S. Miraglia, *MgH₂ intermediate scale tank tests under various experimental conditions*, Int. J. Hydrogen Energ., 36 (2011) 9719–9726.
- [30] T.J.W. De Bruijn, W.A. De Jong, P.J. Van den berg, *Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments*, Thermochemica acta, 45 (1981) 315-325.
- [31] G.F. Lima, M.R.M. Triques, C.S. Kiminami, W.J. Botta, A.M. Jorge Jr, *Hydrogen storage properties of pure Mg after the combined processes of ECAP and cold-rolling*, J. Alloy. Compd., 586 (2014) S405-S408.
- [32] G.K. Williamson, W.H. Hall, *X-ray line broadening from fcc Al and W*, Acta Metall., 1 (1953) 22-31.

Conclusion Générale

Avec sa capacité massique de stockage élevée et la réversibilité de sa réaction de sorption, le magnésium apparaît comme un candidat très prometteur pour le stockage solide de l'hydrogène. Cependant, son utilisation est limitée par la grande stabilité de l'hydruure MgH_2 , nécessitant une température dépassant les 300°C pour sa décomposition.

Pour pallier à ce problème, la réduction de la taille de particules du magnésium et la synthèse de matériaux composites à base de Mg par broyage mécanique sont proposées. En effet, de tels traitements permettent de conserver une bonne capacité de stockage et de déstabiliser l'hydruure (*i.e.* diminuer sa température de désorption).

Nous avons broyé mécaniquement du magnésium et de l'hydruure de magnésium et nous y avons ajouté des fibres de carbone, du graphite et du nitrure de bore. Une amélioration des cinétiques de désorption est observée après le broyage. Un pourcentage de 10% massique d'additifs est le plus adapté afin de ne pas perdre beaucoup en capacité massique.

La faible conductivité thermique de l'hydruure de magnésium ($0,3 \text{ W/m.K}$) est un point faible pour son utilisation dans un réservoir. En effet, lors de l'hydruration, l'élévation de la température du matériau induite par l'exothermicité de la réaction d'absorption entraîne un déplacement de la réaction dans le sens de la formation du magnésium métallique. L'absorption devient donc lente. Pour cela, nous avons formé le matériau composite $\text{MgH}_2/10\%$ fibres de carbone, ces dernières ayant une conductivité de 600 W/m.K . La méthode de coulage en bande a été choisie ; au contraire du broyage mécanique, cette méthode conserve la forme des fibres et les oriente dans des plans bidimensionnels à l'intérieur de la matrice pour une conductivité maximale. Comme attendu, une amélioration de celle-ci est constatée (d'un facteur 7) dans le plan parallèle à l'orientation des fibres et une faible augmentation dans l'autre direction.

D'autre part, la réaction d'hydrolyse du magnésium et surtout de son hydruure a été testée. Ayant comme produit de réaction l'hydroxyde de magnésium, ce dernier forme une couche de passivation à la surface du réactif et bloque la réaction. Pour pallier à ce problème, différents paramètres ont été étudiés.

- La diminution du pH qui a un impact positif sur le rendement et la cinétique de la réaction. Un rendement de 100% est obtenu à $\text{pH}=1$ après seulement 100 secondes.
- L'augmentation de la température augmente aussi le rendement et la cinétique. En fait, l'agitation de l'eau permet de casser la couche d'hydroxyde et la réaction se prolonge. Un rendement de 85% est obtenu à 100°C .

- L'utilisation des micro-ondes pour chauffer l'eau plus rapidement aboutit à un meilleur résultat avec 95% de rendement en 25 minutes.
- La diminution de la taille des particules par broyage mécanique augmente la surface de contact entre les réactifs (*e.g.* Mg ou MgH_2 et l'eau) et permet d'augmenter le rendement ; un matériau moins contaminé lors du broyage libère alors plus d'hydrogène. L'addition d'un autre matériau lors du broyage aide à une diminution de taille plus remarquable et donc un rendement en H_2 plus élevé. Ceci est vrai notamment avec l'utilisation des fibres de carbone qui peuvent créer de nouveaux chemins pour l'entrée de l'eau.
- Les ultrasons peuvent désagglomérer la poudre et casser la couche de Mg(OH)_2 en surface et ainsi prolonger la réaction.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous avons étudié l'effet de 2 procédés de déformation plastique sévère, le laminage et l'ECAP, sur la déstabilisation de l'hydrure de titane (TiH_2) et de l'hydrure de magnésium (MgH_2).

Le laminage a montré un grand effet de déstabilisation dans le cas de TiH_2 ; cela a été remarqué après 150 passages au laminoir où la température de désorption a diminué de plus de 110°C et 60°C pour l'hydrogène de surface et de cœur, respectivement. D'autre part, le laminage a abaissé la température de désorption du magnésium de 10°C seulement, mais avec des pertes de quantité d'hydrogène. Cette méthode très facile à appliquer et très connue industriellement est difficilement applicable au magnésium en raison des manipulations sous air. Cela se manifeste par une diminution de la capacité de stockage.

L'ECAP a aussi montré un pouvoir de déstabilisation des hydrures. Cette technique permet de densifier les matériaux en conservant des tailles de cristallites minimales. Au contraire du laminage, l'ECAP appliqué sur une poudre nanométrique fait augmenter sa température de désorption. Ceci est attribuable à la densification qui suit ce procédé réduisant les pores entre les particules et par suite bloquant le passage du gaz.

Liste des tableaux

	Tableaux	Page
Tab.I.1	<i>La production mondiale d'énergie primaire en 2010 en millions de tep (Mtep)</i>	7
Tab.I.2	<i>Un aperçu des différentes formes de stockage solide de l'hydrogène</i>	30
Tab.I.3	<i>Quelques propriétés des principales familles de composés intermétalliques</i>	34
Tab.I.4	<i>Caractéristiques des réseaux de pipelines pour le transport de l'hydrogène</i>	46
Tab. III.1	<i>Evolution de la taille des cristallites de MgH_2 en fonction du temps de broyage</i>	98
Tab.III.2	<i>Variation des tailles de cristallites en fonction du temps de broyage</i>	102
Tab.III.3	<i>Les conditions de frittage SPS appliquées pour la densification de nos matériaux</i>	110
Tab.III.4	<i>Pourcentage de densification des différentes pastilles frittées pour différentes méthodes de frittage</i>	116
Tab.III.5	<i>Energies d'activation pour l'absorption en fonction des poudres utilisées</i>	122
Tab.III.6	<i>Ordres des différentes réactions d'absorption des matériaux sous différents températures</i>	122
Tab.III.7	<i>Données nécessaires au calcul de la conductivité axiale de $MgH_2/10\%fC$ formé par CEB</i>	124
Tab.III.8	<i>Données nécessaires au calcul de la conductivité radiale de $MgH_2/10\%fC$ formé par CEB</i>	124
Tab.IV.1	<i>Analyse XPS montrant la composition en surface après l'hydrolyse de MgH_2 dans l'eau ultrapure (pH=7) et avec ajout de HCl et d'H_2SO_4 (pH=2)</i>	140
Tab.IV.2	<i>Enthalpies de formation et degré de solubilité dans l'eau des différents produits de la réaction d'hydrolyse de MgH_2</i>	140
Tab.V.1	<i>Energies d'activation des réactions de déshydruration des différents matériaux étudiés</i>	166
Tab.V.2	<i>Pourcentages relatifs (en masse) et tailles des cristallites des différents constituants de la poudre de MgH_2 avant et après laminage</i>	170
Tab.V.3	<i>Energies d'activation de la réaction d'absorption par le magnésium après différents traitements</i>	172
Tab.V.4	<i>Energies d'activation de la réaction de désorption des 3 échantillons de TiH_2</i>	178
Tab.V.5	<i>Comparaison des microdéformations de MgH_2 et de TiH_2 après différents traitements</i>	182

Liste des figures

	Figures	Page
Fig.I.1	<i>Les émissions de gaz à effet de serre liées à la consommation d'énergie fossile</i>	8
Fig.I.2	<i>Les ressources d'énergie sur Terre</i>	11
Fig.I.3	<i>Diagramme d'état de l'hydrogène</i>	12
Fig.I.4	<i>Comparaison des densités d'énergies massiques de quelques carburants</i>	13
Fig.I.5	<i>Comparaison des densités d'énergies volumiques de quelques carburants</i>	13
Fig.I.6	<i>Formation de l'hydrogène dans le manteau supérieur</i>	15
Fig.I.7	<i>Différents sites de formation de l'hydrogène découverts sur Terre</i>	15
Fig.I.8	<i>Cellule d'électrolyse de l'eau</i>	17
Fig.I.9	<i>Schéma du fonctionnement d'un four solaire</i>	22
Fig.I.10	<i>Schéma du principe de la photo-électrolyse</i>	22
Fig.I.11	<i>Densités massique et volumique de différents modes de stockage d'H₂</i>	26
Fig.I.12	<i>Photo de microbilles de verre pour le stockage gazeux d'H₂</i>	28
Fig.I.13	<i>Station d'H₂ fixe pour les voitures</i>	29
Fig.I.14	<i>Réservoir cryogénique d'H₂</i>	29
Fig.I.15	<i>Volume de 4 Kg d'H₂ compacté par différentes voies, taille relative à la taille réelle de la voiture</i>	30
Fig.I.16	<i>La structure des pores du charbon actif de forme granulée</i>	31
Fig.I.17	<i>Une simulation de l'interaction entre des nanotubes de carbone et de l'hydrogène</i>	31
Fig.I.18	<i>« L'arbre généalogique » des hydrures métalliques</i>	33
Fig.I.19	<i>Schéma de fonctionnement d'un hydrure métallique rechargeable</i>	34
Fig.I.20	<i>Domaines d'existence de Mg et MgH₂</i>	36
Fig.I.21	<i>Le diagramme isotherme pression-composition (PCT) pour Mg-H à 300°C</i>	37
Fig.I.22	<i>La diffusion de l'hydrogène dans la poudre de magnésium</i>	39
Fig.I.23	<i>Représentation schématique (i) d'un grain de MgH₂, (ii) de fines particules créées par broyage mécanique (une fine couche de MgO reste en surface et les catalyseurs pénètrent les canaux), et (iii) de particules de MgH₂ enrobées d'un hydrure sous-stœchiométrique</i>	40
Fig.I.24	<i>Réservoir MgH₂</i>	45
Fig.I.25	<i>Conductivité thermique effective dans le plan (radiale) et selon l'axe de compression (axiale) du matériau compacté en fonction du taux de GNE ajouté</i>	45
Fig.I.26	<i>La filière hydrogène</i>	49
Fig.II.1	<i>a. Broyeur planétaire type RETSCH PM100 utilisé au LCPM (LB) b. Broyeur planétaire type FRITSCH pulverisette 5 utilisé à l'ICMCB (FR)</i>	67

<i>Fig.II.2</i>	<i>Schéma du principe de fonctionnement du broyage planétaire</i>	68
<i>Fig.II.3</i>	<i>Schéma du principe du laminage</i>	70
<i>Fig.II.4</i>	<i>Schéma de principe de l'ECAP</i>	71
<i>Fig.II.5</i>	<i>Représentation schématique du dispositif de coulage en bande</i>	73
<i>Fig.II.6</i>	<i>Représentation schématique du procédé de frittage</i>	75
<i>Fig.II.7</i>	<i>a & b. Schéma de positionnement de l'échantillon c. Représentation schématique du principe du SPS</i>	76
<i>Fig.II.8</i>	<i>a. Le granulomètre Laser utilisé à l'ICMCB b. Schéma du principe de la granulométrie Laser</i>	80
<i>Fig.II.9</i>	<i>La machine BET utilisée à l'ICMCB</i>	81
<i>Fig.II.10</i>	<i>a. Schéma du principe du MEB b. MEB TESCAN VEGA3 SB utilisée à l'ICMCB</i>	83
<i>Fig.II.11</i>	<i>La machine DSC Sensys 600 SETARAM utilisée à l'ICMCB</i>	84
<i>Fig.II.12</i>	<i>a. Schéma du banc d'hydruration développé au LCPM b. Le logiciel de pilotage</i>	86
<i>Fig.II.13</i>	<i>Le cycleur automatique HERA utilisé à l'ICMCB</i>	87
<i>Fig.II.14</i>	<i>La machine de mesure de conductivité thermique utilisée à l'ICMCB</i>	88
<i>Fig.III.1</i>	<i>Diffractogrammes de rayons X de la poudre Mg commerciale (A), broyée 10h sous 10 bars d'H₂ (B) et traitée thermiquement sous 50 bars d'H₂ à 350°C pendant 6h (C)</i>	97
<i>Fig.III.2</i>	<i>Comparaison des diffractogrammes DRX de la poudre de Mg broyée pendant 10h et traitée thermiquement pendant 6h (A) puis broyée pendant 15 minutes (B), 30 minutes (C) et 60 minutes (D)</i>	98
<i>Fig.III.3</i>	<i>Tailles des particules de Mg/MgH₂ suite aux différents traitements</i>	99
<i>Fig.III.4</i>	<i>Tailles de cristallites de MgH₂ suite aux différents traitements</i>	99
<i>Fig.III.5</i>	<i>Diffractogrammes RX de la poudre de Mg broyée 5h et hydrurée pendant 6h (A) et de la même poudre broyée pendant 3h et hydrurée pendant 15h (B)</i>	99
<i>Fig.III.6</i>	<i>Diffractogrammes RX de la poudre de MgH₂ commerciale (A), broyée pendant 3h (B), 5h (C) et 10h (D)</i>	100
<i>Fig.III.7</i>	<i>Mise en évidence de la diminution des tailles des cristallites de MgH₂ en fonction du temps de broyage</i>	100
<i>Fig.III.8</i>	<i>Micrographies MEB de la poudre de MgH₂ commerciale (à gauche) et broyée pendant 5h (à droite)</i>	101
<i>Fig.III.9</i>	<i>Diffractogrammes de RX des fibres de carbone broyées pour différents durées</i>	101
<i>Fig.III.10</i>	<i>Micrographies MEB montrant le mélange Mg + fC avant broyage (à gauche) et après broyage (à droite)</i>	103
<i>Fig.III.11</i>	<i>Diffractogrammes de RX représentants le composite Mg/10%fC après différents temps de broyage</i>	103
<i>Fig.III.12</i>	<i>Diffractogrammes de RX après 10 heures de broyage de MgH₂ seul et des différents mélanges composites MgH₂+10% massique additifs (nitrure de bore (NB), graphite (G) et fibres de carbone (fC))</i>	104

Fig.III.13	Tailles des particules (répartition en nombre) de MgH_2 broyé 10h sans et avec 10% d'additifs (NB, G et fC) en comparaison avec celle de MgH_2 commercial	105
Fig.III.14	Tailles des cristallites de MgH_2 broyé 10h sans et avec 10% d'additifs (NB, G et fC)	105
Fig.III.15	a. Micrographie MEB de MgH_2 commercial b. Micrographie MEB de $MgH_2/10\%fC$ broyé 10h c. Micrographie MEB de $MgH_2/10\%G$ broyé 10h d. Micrographie MEB de $MgH_2/10\%NB$ broyé 10h	106
Fig.III.16	Micrographies MEB mettant en évidence le mauvais contact à l'interface entre le magnésium et le carbone après frittage libre	107
Fig.III.17	Micrographies MEB montrant les dépôts de cuivre sur les fibres de carbone	108
Fig.III.18	Représentaton schématique du dépôt de Cu sur fC, ainsi que la liaison C-Cu-Mg	108
Fig.III.19	Micrographies MEB mettant en évidence le dépôt de Cu à l'interface Mg/fC	108
Fig.III.20	2 photos du matériau composite $MgH_2/10\%fC$ obtenu par SPS avec un moule cubique	110
Fig.III.21	Diffractogramme de RX du matériau $MgH_2/10\%fC$ élaboré par coulage en bande	112
Fig.III.22	Micrographie MEB d'une bande de MgH_2/fC avant déliantage	112
Fig.III.23	Diffractogramme de RX représentant l'oxydation totale de MgH_2 après déliantage	113
Fig.III.24	Analyse thermogravimétrique montrant les zones de décomposition de chaque additif plastique et de l'hydrure MgH_2	113
Fig.III.25	Micrographies MEB comparants l'orientation des fibres de carbone dans la matrice MgH_2 selon l'axe de coulage (à gauche) et radialement (à droite)	115
Fig.III.26	Cinétiques d'absorption du Mg commercial (A), Mg broyé 10h sous H_2 (B) et après 1h de rebroyage (C)	117
Fig.III.27	Cinétiques de désorption après hydruration du Mg commercial (A), Mg broyé 10h sous H_2 (B) et après 1h de rebroyage (C)	117
Fig.III.28	Cinétiques d'absorption à $300^\circ C$ de Mg commercial (A), de Mg broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges $Mg+5\%m fC$ (C) et $10\%m fC$ (D) broyés 10h sous H_2	118
Fig.III.29	Cinétiques de désorption à $330^\circ C$ après hydruration de Mg commercial (A), de Mg broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges $Mg+5\%m fC$ (C) et $10\%m fC$ (D) broyés 10h sous H_2	118
Fig.III.30	Cinétiques d'absorption à $300^\circ C$ après déshydruration de MgH_2 commercial (A), MgH_2 broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges broyés 10h avec $10\%m fC$ (C), G (D) et NB (E)	119
Fig.III.31	Cinétiques de désorption à $330^\circ C$ de MgH_2 commercial (A), MgH_2 broyé 10h sous H_2 (B) et des mélanges broyés 10h avec $10\%m fC$ (C), G (D) et NB (E)	120
Fig.III.32	Courbes $\ln(-\ln(1-F))$ en fonction de $\ln(t)$ relatives aux cinétiques d'absorption de la poudre de $Mg/5\%fC$ à $200^\circ C$ (à gauche) et $300^\circ C$ (à droite)	121

Fig.III.33	Détermination de l'énergie d'activation correspondant à l'hydruration de la poudre de Mg/5% <i>m.fC</i>	121
Fig.III.34	Schéma décrivant la méthode adaptée pour réaliser la mesure des diffusivités thermiques axiales et radiales des matériaux à base de MgH ₂	123
Fig.III.35	Conductivité thermique théorique de MgH ₂ (A), et de celles de MgH ₂ /10% <i>fC</i> formés par CEB dans la direction axiale (B) et radiale (C)	125
Fig.III.36	Conductivités thermiques de μ -MgH ₂ (A), nano-MgH ₂ (B), μ -MgH ₂ /10% <i>fC</i> (axiale) (C), nano-MgH ₂ /10% <i>fC</i> (axiale) (D), μ -MgH ₂ /10% <i>fC</i> (radiale) (E) et nano-MgH ₂ /10% <i>fC</i> (radiale) (F) formés par SPS, en fonction de la température	126
Fig.III.37	Orientations des fibres de C par SPS (A) et par coulage en bande (B)	126
Fig.III.38	Conductivité thermique de MgH ₂ (A) de MgH ₂ +10% <i>fC</i> (B), MgH ₂ +10% <i>fC</i> (décorées Cu) (C) et MgH ₂ +10% <i>fC</i> broyé mécaniquement (D) en fonction de la température	127
Fig.IV.1	Schéma représentatif du montage utilisé pour étudier la réaction d'hydrolyse du magnésium et de son hydrure	136
Fig.IV.2	Spectroscopie d'électron Auger sur de la poudre de MgH ₂ après 30 minutes dans l'eau pure. Mise en évidence de la formation de Mg(OH) ₂ à la surface de MgH ₂	137
Fig.IV.3	Rendement de production d'H ₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH ₂ à différents pH	138
Fig.IV.4	Diffractogramme de rayons X de la poudre après hydrolyse de MgH ₂ à pH=1	138
Fig.IV.5	Rendement de production d'H ₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH ₂ à pH=2 en utilisant HCl, HNO ₃ et H ₂ SO ₄ comme acides	139
Fig.IV.6	2 Diffractogrammes X montrants la formation de Mg(OH) ₂ pour une hydrolyse à pH = 2 et 7	139
Fig.IV.7	Rendement de production d'H ₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de Mg(OH) ₂ à 0, 20 et 40°C (à pH=2)	141
Fig.IV.8	Diffractogrammes X du produit résultant de la réaction d'hydrolyse de MgH ₂ à pH=7 en fonction du temps d'exposition aux microondes	142
Fig.IV.9	Variation des quantités de MgH ₂ et de Mg(OH) ₂ en fonction de la durée d'exposition de la solution aux micro-ondes	143
Fig.IV.10	Rendement en H ₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à pH=7 de a) MgH ₂ commercial, b) broyé 3h, c) broyé 5h et à pH=2 de d) MgH ₂ commercial, e) broyé 3h, (f) broyé 5h	143
Fig.IV.11	a. Distribution des tailles des particules en volume de MgH ₂ commercial, broyé 3h et 5h b. Distribution des tailles des particules en nombre de MgH ₂ commercial, broyé 3h et 5h	144
Fig.IV.12	Micrographies MEB de MgH ₂ commercial (à gauche), broyé 3h (au milieu) et broyé 5h (à droite)	145
Fig.IV.13	Rendement en H ₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à pH=7 de MgH ₂ commercial avant et après 10h de broyage (avec ou sans additifs)	145
Fig.IV.14	Rendement en H ₂ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à pH=2 de MgH ₂ commercial avant et après 10h de broyage (avec ou sans additifs)	146

Fig.IV.15	a. Distribution des tailles des particules en volume de MgH_2 commercial et broyé pendant 10h sans ou avec additifs b. Distribution des tailles des particules en nombre de MgH_2 commercial et broyé pendant 10h sans ou avec additifs	147
Fig.IV.16	a. Comparaison de la surface spécifique de MgH_2 avant et après broyage b. Comparaison des surfaces spécifiques de MgH_2 broyé pendant 10h avec 10% m. de i. fibres de carbone (CF), ii. graphite (G) et iii. nitrure de bore (BN)	148
Fig.IV.17	Micrographies MEB montrant la poudre de MgH_2 broyée pendant 10h avec 10% m. de i. fibres de carbone (à gauche), ii. graphite (au milieu) et iii. nitrure de bore (à droite)	148
Fig.IV.18	Rendement en H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse à pH=2 de Mg commercial (A), broyé seul pendant 10h (B) et broyé avec 10% m. de fC pendant 10h (C)	149
Fig.IV.19	a. Rendement d' H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 commercial (L0), laminé 1 fois (L1), 10 fois (L10) et 50 fois (L50) à pH=7 b. Rendement d' H_2 en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse de MgH_2 commercial (L0), laminé 1 fois (L1), 10 fois (L10) et 50 fois (L50) à pH=2	149
Fig.IV.20	a. Taux d' H_2 libéré par la réaction d'hydrolyse de MgH_2 en fonction du temps à pH=7, sans et avec utilisation des ultrasons b. Taux d' H_2 libéré par la réaction d'hydrolyse de MgH_2 -fC en fonction du temps à pH=2, sans et avec utilisation des ultrasons	150
Fig.IV.21	a. Distribution des tailles des particules en volume de MgH_2 commercial et MgH_2 /10%fC sans et avec l'utilisation des US b. Distribution des tailles des particules en nombre de MgH_2 commercial et MgH_2 /10%fC sans et avec l'utilisation des US	151
Fig.IV.22	Représentation schématique de l'effet des ultrasons	151
Fig.IV.23	Comparaison des volumes d' H_2 libérés par la réaction d'hydrolyse de Mg et de MgH_2 (à pH=2)	152
Fig.V.1	Diffractogrammes de RX de l'éponge de Ti initial (A), après 2h d'hydruration (B) et broyé 105min (C)	160
Fig.V.2	Tailles de cristallites de TiH_2 avant et après 105min de broyage mécanique	161
Fig.V.3	Diffractogrammes des rayons X de Ti broyé 30 minutes (A), puis laminé 10 fois, (i.e. sous forme de plaquettes) (B) et réduit manuellement en poudre (C)	161
Fig.V.4	Diffractogrammes de rayons X de la poudre de TiH_2 broyée 105 minutes puis laminée 10 (A), 50 (B), 100 (C) et 150 (D) fois	163
Fig.V.5	Courbes d'analyses calorimétriques (DSC) réalisées sous vide sur de la poudre de TiH_2 broyée 105 minutes avec différentes vitesses de montée en température : 1 (A), 5 (B), 10 (C), 20 (D) et 30°C/min (E)	164
Fig.V.6	a. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 micrométrique de départ b. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 de départ laminé (pic à basse température) c. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 de départ laminé (pic à haute température) d. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé (pic à basse température) e. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé (pic à haute température) f. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé et laminé (pic à basse température)	165

	<i>g. $\ln(\lambda/T_m^2)$ fct. $1/T_m$ de TiH_2 broyé et laminé (pic à haute température)</i>	
<i>Fig.V.7</i>	<i>Etude calorimétrique sous vide des poudres de TiH_2 broyée 105 minutes (BM), laminée 150 fois (CR), broyée 105 minutes et laminée 150 fois (BM & CR) et TiH_2 de départ (non broyée, non laminée) avec une vitesse de montée en température de 10K/min</i>	166
<i>Fig.V.8</i>	<i>Etude calorimétrique sous vide des poudres de TiH_2 broyée 105 minutes (BM), laminée 150 fois (CR), broyée 105 minutes et laminée 150 fois (BM & CR) et TiH_2 de départ (non broyée, non laminée) avec une vitesse de montée en température de 20K/min</i>	167
<i>Fig.V.9</i>	<i>Diffractogrammes de rayons X de l'hydru de titane broyé 105 minutes, avant (A) et après (B) calorimétrie</i>	168
<i>Fig.V.10</i>	<i>Cliché représentant du TiH_2 après 5s d'exposition au synchrotron</i>	168
<i>Fig.V.11</i>	<i>DRX de TiH_2 après étude en synchrotron</i>	169
<i>Fig.V.12</i>	<i>Diffractogramme comparatif de MgH_2 avant (A) et après (B) laminage</i>	169
<i>Fig.V.13</i>	<i>Etude calorimétrique (DSC) sur MgH_2 avant (A) et après (B) laminage</i>	171
<i>Fig.V.14</i>	<i>Cinétiques d'absorption de l'hydrogène à 300°C après déshydruration de MgH_2 commercial (A), broyé pendant 10h (B), laminé 10 fois (C), laminé 50 fois (D) et laminé 10 fois avec 10%<i>m.</i> de fC (E)</i>	171
<i>Fig.V.15</i>	<i>Cinétiques de désorption à 330°C de MgH_2 commercial (A), broyé pendant 10h (B), laminé 10 fois (C), laminé 50 fois (D) et laminé 10 fois avec 10%<i>m.</i> de fC (E)</i>	172
<i>Fig.V.16</i>	<i>a. Micrographie MEB de MgH_2 avant laminage b. Micrographie MEB de MgH_2 après laminage (50 fois)</i>	173
<i>Fig.V.17</i>	<i>Schéma descriptif de la technique ECAP</i>	173
<i>Fig.V.18</i>	<i>Diffractogrammes de rayons X de l'hydru de titane broyé pendant 90min (A), puis après 2 passes (B) et 5 passes (C) en ECAP à 20°C et après 3 passes en ECAP à 100°C (D)</i>	174
<i>Fig.V.19</i>	<i>a. Micrographie MEB de nano-TiH_2 après 2 passes en ECAP à 20°C b. Micrographie MEB de nano-TiH_2 après 5 passes en ECAP à 20°C c. Micrographie MEB de nano-TiH_2 après 3 passes en ECAP à 100°C</i>	175
<i>Fig.V.20</i>	<i>Résultats de l'étude calorimétrique réalisée sous vide avec une vitesse de montée en température de 10K/min. Les échantillons sont : TiH_2 non-traité, laminé 150 fois, broyé 105 minutes, broyé puis laminé 150 fois et broyé puis Ecapé 3 fois à 100°C</i>	175
<i>Fig.V.21</i>	<i>Courbes calorimétriques de nano-TiH_2 après 2 passes en ECAP à 20°C, réalisées sous vide avec des vitesses de montée en température de 1K/min (A), 5K/min (B), 20K/min (C) et 30K/min (D)</i>	176
<i>Fig.V.22</i>	<i>Courbes calorimétriques de nano-TiH_2 après 5 passes en ECAP à 20°C, réalisées sous vide avec des vitesses de montée en température de 5K/min (A), 10K/min (B), 20K/min (C) et 30K/min (D)</i>	177
<i>Fig.V.23</i>	<i>Courbes calorimétriques de nano-TiH_2 après 3 passes en ECAP à 100°C, réalisées sous vide avec des vitesses de montée en température de 1K/min (A), 5K/min (B), 10K/min (C), 20K/min (D) et 30K/min (E)</i>	177
<i>Fig.V.24</i>	<i>Diffractogrammes de rayons X de TiH_2 micrométrique (A), TiH_2 après 105 minutes BM (B), après 50 laminages (C) et après 5 passes en ECAP (D)</i>	179

<i>Fig.V.25</i>	<i>Comparaison des tailles de cristallites de TiH_2 après différents traitements</i>	179
<i>Fig.V.26</i>	<i>Micrographie MEB de TiH_2 micrométrique après 5 passes en ECAP à température ambiante</i>	180
<i>Fig.V.27</i>	<i>Diffractogrammes de rayons X de MgH_2 commercial (A), MgH_2 laminé 10 fois (B) et MgH_2 après 5 passes en ECAP (C)</i>	180
<i>Fig.V.28</i>	<i>Diffractogrammes de rayons X de MgH_2 broyé pendant 10h (A) et broyé puis traité par ECAP (5 passes) (B)</i>	181
<i>Fig.V.29</i>	<i>Micrographie MEB de MgH_2 initial après 5 passes en ECAP</i>	182
<i>Fig.V.30</i>	<i>Micrographie MEB de MgH_2 broyé puis après 5 passes en ECAP</i>	182

Annexe

Calcul ab initio

Substitution du magnésium
par du carbone

A.1. Introduction

L'ajout de fibres de carbone par broyage mécanique a permis l'amélioration de la cinétique de sorption de l'hydrogène par le magnésium (*i.e.* voir chapitre III du manuscrit), mais il a diminué également sa capacité de stockage maximale proportionnellement à la quantité de carbone ajoutée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [1-6].

Trois hypothèses peuvent être émises: (i) les fibres de carbone permettent d'obtenir des particules plus fines pendant le broyage, ce qui conduit à la création de nouvelles voies pour la pénétration de l'hydrogène ainsi qu'à une grande surface de contact entre la poudre et le gaz, (ii) le carbone agit comme un catalyseur à la surface des particules de magnésium contribuant à la décomposition des molécules de H_2 ou comme un agent protecteur qui évite l'oxydation du magnésium et (iii) certains atomes de carbone peuvent entrer dans la structure MgH_2 soit en insertion dans des sites interstitiels soit par substitution des atomes de magnésium affectant ainsi la liaison chimique Mg-H. Ce dernier point fera l'objet de cet appendice. Il est intéressant de souligner que ce phénomène pourrait conduire à des changements thermodynamiques (non mesurés dans cette étude).

Un aspect important pour les applications est que la substitution de C dans MgH_2 ne changerait que peu la grande densité gravimétrique tout en modifiant la structure électronique. Ainsi, l'énergie de cohésion, la charge de l'hydrogène et la capacité (thermodynamique) d'absorption / désorption seront modifiées. En raison de la difficulté à être observés expérimentalement, ces effets peuvent être déduits par calcul *ab initio* des énergies, des densités de charge et de la localisation des électrons abordés dans le cadre de la théorie quantique de la fonctionnelle de la densité (*i.e.* DFT [7, 8]).

A.2. Méthodologie de calcul

Pour la modélisation par la théorie quantique DFT de la présence de carbone dans le réseau de MgH_2 , le logiciel de simulation *ab initio* Vienne (VASP : Vienna *ab initio* Simulation Package) [9, 10] a été utilisé. Ce programme permet l'optimisation de la géométrie et le calcul des énergies totales. Pour cela, nous utilisons la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [10, 11], construite dans le programme GGA (Generalized Gradient Approximation) suivant le modèle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [12] et de la comptabilité des électrons de valence. L'intégration des états $Mg-2p^6$ dans la méthode PAW est nécessaire pour éviter un caractère trop ionique pour H comme H^{-1} qui serait obtenue en considérant le départ des deux électrons de Mg. Les calculs préliminaires avec l'approximation de la densité locale PAW-

LDA [13] conduisent à un volume sous-estimé par rapport à l'expérience: $V_{\text{LDA}}(\text{MgH}_2) = 55,6 \text{ \AA}^3$ contre $V_{\text{GGA}}(\text{MgH}_2) = 58,2 \text{ \AA}^3$. L'algorithme du gradient conjugué (conjugate-gradient algorithm) [14] a été utilisé dans le programme de calcul pour relaxer les positions des atomes. La méthode tétraédrique avec les corrections de Blöchl [11] ainsi que le programme de Methfessel-Paxton [15] ont été appliqués pour la relaxation géométrique et les calculs d'énergie totale. Les aires intégrales de la zone de Brillouin (BZ : Brillouin-zone) ont été estimées à l'aide de l'échantillonnage spécial à k-points. L'optimisation des paramètres structuraux a été effectuée jusqu'à ce que les forces sur les atomes soient inférieures à $0,02 \text{ eV/\AA}$ et que toutes les composantes de la contrainte soient inférieures à $0,003 \text{ eV/\AA}^3$. Les calculs sont convergés à une énergie de coupure de 400 eV à la base de l'onde plane fixée (plane-wave basis) selon l'intégration à k-point avec des mailles comprises entre $4 \times 4 \times 4$ et $8 \times 8 \times 8$ pour une meilleure convergence et une relaxation des déformations à zéro. D'après les calculs, l'illustration de la localisation des électrons est accessible à partir de la fonction ELF, introduite par Becke et Edgecombe [16]. Une analyse de la densité de charge est faite selon l'approche des « atomes dans les molécules et les cristaux » (AIM : Atoms In Molecules and Crystals) introduite par Bader [17] qui a développé une manière intuitive de division des molécules en atomes en se fondant uniquement sur la densité de charge électronique. Pour chaque atome dans le composé, Bader le considère comme entouré par une surface fonctionnant comme une densité de charge minimale. Ensuite, la charge totale d'un atome est déterminée par l'intégration dans la région de Bader. Une telle analyse peut être utile lorsque les tendances entre des composés similaires sont examinées (*e.g.* elles ne constituent pas un outil d'évaluation des ionisations absolus). C'est le cas des composés étudiés ici où nous évaluons comparativement les changements dans la charge totale sur H entre l'hydruire seul et les compositions modifiées (*i.e.* substituées).

A.3. Les calculs et les résultats

A.3.a. Construction des structures cristallines modèles

La structure rutile simple AX_2 (*i.e.* celle de MgH_2) ne permet pas des substitutions ou des insertions sans une rupture importante de la symétrie. Une solution est de trouver une structure dérivée du rutile et qui permettrait des substitutions sans perte de symétrie. Dans la discussion des dérivés de structure type rutile fournies par Baur [18], des structures orthorhombiques comme CoReO_4 , MgUO_4 ou encore la trirutile sont envisageables. Cependant, cette dernière se révèle être le meilleur choix parce qu'elle a la même symétrie quadratique que MgH_2 (groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{mmn}$) et six unités formulaires (f.u.) par maille

(les deux premières colonnes du Tableau A.1 et la figure A.1). De plus, l'insertion ou la substitution avec des éléments étrangers peuvent être faites sélectivement sur l'un des deux sites de Mg, à savoir Mg1 et son voisin H1 ou Mg2 et son voisin H2. Ce dernier est moins soumis aux effets directs de l'élément p comme le montre la Figure A.1.

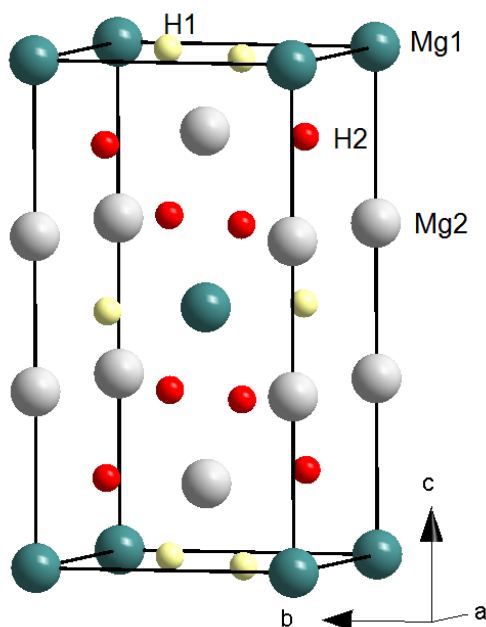


Fig.A.1. Structure type trirutile avec mise en évidence des deux types de magnésium.

La structure rutile présente plusieurs sites interstitiels et la diffusion d'espèces chimiques étrangères tels que le lithium dans les structures rutile a été étudiée par Kingsbury et al. Ces derniers ont montré, sur la base des calculs semi-empiriques des potentiels de Born-Mayer, que les positions (8i), (4c) et (4d) étaient les plus favorables énergétiquement (avec assez peu de différence d'énergie entre eux) [19].

Nous comparons ici les effets de l'insertion et de la substitution par le carbone. De plus, les effets d'un élément électropositif, Li, sont examinés et les résultats confrontés à ceux obtenus dans le cas du carbone.

A.3.b. Optimisation de la géométrie et des énergies de cohésion

Les calculs sur MgH_2 et Mg_3H_6 ont d'abord été effectués. Les résultats sont présentés dans le tableau A.1 (notamment dans les deux premières colonnes). On constate que le volume est de $58,20 \text{ \AA}^3$ pour MgH_2 ($Z = 2$ fu, unité formulaire) ce qui est proche de la valeur expérimentale ($61,62 \text{ \AA}^3$). Le résultat trouvé pour le trirutile Mg_3H_6 ($Z = 2$ fu) est un peu moins en accord avec $170,86 \text{ \AA}^3$ ($3 \times 56,95 \text{ \AA}^3$). Les mêmes tendances sont observées pour les énergies totales. Mais le plus important à vérifier est l'énergie de cohésion de MgH_2 (ou de Mg_3H_6) par paire

de H₂ par rapport à l'expérience. D'après les travaux expérimentaux de Yamagushi [20], l'énergie cohésive de MgH₂ par H₂ est E_{coh.} = -0,79 eV.

Les énergies des constituants ont été calculées: Mg (hexagonal, avec les états 2p⁶) = -2,784 eV (2 fu) ; H₂ (dans une grande boîte) = -6,58 eV; C (hexagonal) = -9,49 eV (2 fu), Li (cubique) = -1,92 eV / fu. Les énergies de cohésion par paire de H₂ sont alors obtenues avec E_{coh.} (MgH₂) = -0,81 eV et E_{coh.} (Mg₃H₆) = -0,79 eV. Ils sont tous les deux en bons accords avec les valeurs expérimentales [20] et ils permettent d'assurer une fiabilité convenable de la méthode de calcul et de la structure modèle trirutile.

Hydruure	MgH ₂	Mg ₃ H ₆	C-insert. Mg ₃ H ₆	C-subst. Mg ₃ H ₆	Li-subst. Mg ₃ H ₆
a / Å	4,418 4,516	4,246	4,228	4,295	4,455
c/a	0,675 0,669	2,232	2,615	2,022	2,161
C Mg1 0,0,0 Mg2 0,0,z H1 x,x,0 H2 y,y,z'	Mg: 0 0 0 H: 0,304 / 0,306	0 0 0 0,303 0,303 0,304, 0,334	0,½,0 0 0 0 0,326 0,298 0,314, 0,318	0 0 0 'C' 0,329 0,212 0,304, 0,326	0 0 0 'Li' 0,330 0,295 0,303, 0,334
V / Å ³	57,60 61,62	170,86	176,92	160,33	180,73
Energie / eV	-17,556	-52,526	-55,199	-53,538	-49,197
E _{coh.} /H ₂ eV	-0,81	-0,79	-0,44	-0,40	-0,94
Charge Totale de Bader	Mg: +1,66 H: -0,83; -0,82	<Mg> +1,66 <H1> -0,84 <H2> -0,83	Mg1: +1,65 Mg2: +1,67 H1: -0,55/-0,73 H2: -0,82/-0,83 C: -0,96	C@Mg1: -0,18 Mg2: +1,63 H1: -0,36/-0,46 H2: -0,83/-0,87	Li@Mg1: +0,85 Mg2: +1,64 H1: -0,69/-0,71 H2: -0,79/-0,81

Tab.A.1. Les paramètres de maille et les énergies de MgH₂ et du trirutile Mg₃H₆, ainsi qu'après insertion ou substitution par du carbone ou après substitution par du lithium ; groupe d'espace P4₂/mm.
Expérimentalement E_{bind.}/H₂ = -0,79 eV [20].

A.3.c. Hydruure modifié

Les calculs pour l'insertion d'un atome de carbone en site 4c (*i.e.* 0, ½, 0) conduisent aux résultats donnés dans la 3^{ème} colonne du tableau A.1. Des variations de la position atomique et du volume sont observées mais restent dans les marges du modèle initial. L'augmentation du volume est liée à l'atome supplémentaire ajouté. La caractéristique pertinente est la forte réduction de l'énergie de cohésion jusqu'à -0,44 eV.

La substitution d'un atome de magnésium par un carbone a été effectuée soit en (0 0 0) soit au centre de la maille ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). Des énergies similaires ont été obtenues pour les deux configurations. Cela est en accord avec le fait que les deux positions sont équivalentes du point de vue structural. Ceci laisse suggérer que les effets de substitution du C en surface ou au centre de la maille ne peuvent pas être prédits avec le modèle trirutile. Ceci pourrait être mieux traité à l'aide de supermailles que nous prévoyons d'utiliser dans les travaux futurs. Néanmoins, il est important de signaler que des résultats préliminaires obtenus en utilisant une supermaille $\text{Mg}_{16}\text{H}_{32}$ conduisent à une préférence de positionnement du C en surface [21].

Le volume calculé diminue de manière significative par rapport à Mg_3H_6 . Cela s'explique par la petite taille du carbone (*i.e.* $\text{C} < \text{Mg}$) et surtout par un effet de liaison covalente autour du carbone. L'énergie de cohésion est plus faible que dans la configuration d'insertion et l'amplitude est à peu près la moitié de celle de MgH_2 . Ce résultat remarquable permet de suggérer que l'effet électronique du carbone agit probablement au-delà des voisins les plus proches.

Enfin, substituer le lithium au magnésium entraîne des modifications opposées et le composé devient plus ionique avec une énergie de cohésion $E_{\text{coh.}}(\text{MgH}_2) = -0,94 \text{ eV}$, nettement plus élevée que celle de MgH_2 .

Ces résultats préliminaires montrent que la substitution du carbone au magnésium devrait permettre de meilleures propriétés de sorption pour MgH_2 .

A.3.d. Les modifications du caractère iono-covalent

Les résultats peuvent ensuite être évalués en utilisant une analyse de la charge de Bader et de la théorie AIM présentées ci-avant [17]. Les résultats sont présentés dans la dernière ligne du tableau A.1. Le caractère ionique de MgH_2 est confirmé par les calculs avec une charge de -0,83. On constate également une petite différence à l'intérieur de l'octaèdre déformé sous forme rutile (*i.e.* différence entre les atomes H1 et H2 dans le trirutile). Des résultats similaires ont également été obtenus par d'autres calculs [22].

Lors de l'insertion du carbone, il y a un abaissement du caractère ionique et notamment au voisinage du carbone. Les charges totales varient entre -0,55 et -0,73. Ceci est moins prononcé pour H2 qui est au voisinage de l'atome Mg2.

La substitution par le carbone conduit à des effets plus drastiques. En effet la charge existe non seulement pour l'atome H1 situé au voisinage du C, mais aussi pour le plus proche voisin

H2. La figure A.2 montre cet effet avec les isosurfaces de localisation des électrons [15], qui sont proportionnelles à la charge de l'atome d'hydrogène : plus la charge est petite, plus l'isosurface l'est également. Les isosurfaces (ou enveloppes) les plus faibles sont rencontrées pour H1 dans le plan horizontal puis pour les atomes H2 situés de part et d'autre du plan. L'isosurface la plus grande est calculée pour les autres atomes H2 (qui sont colorés de manière différente sur la figure A.2 de façon à faciliter la lecture). De toute évidence, la substitution du carbone au magnésium a des effets plus importants et plus généraux que l'insertion.

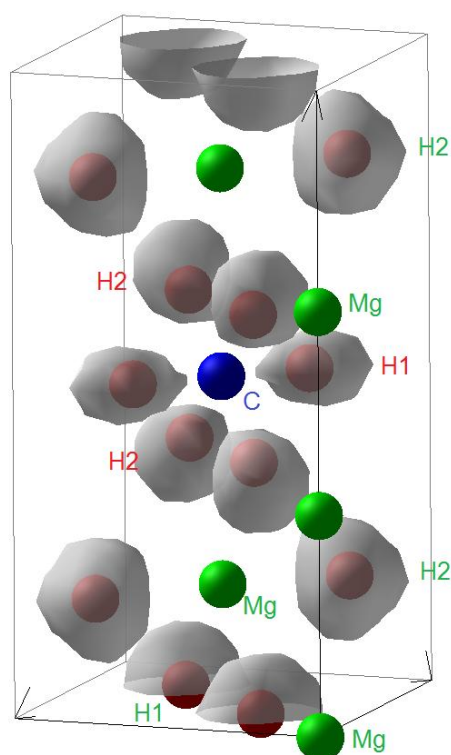


Fig.A.2. Isosurfaces de localisation des électrons dans du MgH_2 (trirutile) substitué par du carbone.

A.4. Conclusion

Des calculs théoriques *ab initio* ont montré que la substitution d'un atome de magnésium dans une structure trirutile de MgH_2 peut déstabiliser cet hydrure ionique en diminuant la charge sur les atomes de magnésium et d'hydrogène. L'effet de substitution d'un magnésium par un carbone sur la diminution des charges des atomes présents est plus important que l'effet d'insertion d'un C dans la maille d'hydrure.

Références Bibliographiques de l'Annexe

- [1] A. Chaise, P. de Rango, Ph. Marty, D. Fruchart, S. Miraglia, R. Olives, S. Garrier, *Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite*, Int. J. Hydrogen Energ., 34 (2009) 8589-8596.
- [2] M.A. Lillo-Rodenas, Z.X. Guo, K.F. Aguey-Zinsou, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Effects of different carbon materials on MgH_2 decomposition*, Carbon, 46 (2008) 126-137.
- [3] H. Imamura, N. Sakasai, T. Fujinaga, *Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials*, J. Alloy. Compd., 253-254 (1997) 34-37.
- [4] J. Huot, M.L. Tremblay, R. Schulz, *Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials*, J. Alloy. Compd., 356-357 (2003) 603-607.
- [5] Z.G. Huang, Z.P. Guo, A. Calka, D. Wexler, J. Wu, P.H.L. Notten, *Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH_2 /graphite composite*, Mater. Sci. Eng. A, 447 (2007) 180-185.
- [6] J.-L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, P. Stefanov, P. Peshev P, *Hydrogen sorption properties of graphite-modified magnesium nanocomposites prepared by ball-milling*, J. Alloy. Compd., 366 (2004) 298-302.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864-871.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133-1138.
- [9] G. Kresse, J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B, 54 (1996) 11169-11186.
- [10] G. Kresse, D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B, 59 (1999) 1758-1775.
- [11] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B, 50 (1994) 17953-17979.
- [12] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865-3868.
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 566-569.
- [14] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes: the art of scientific computing*, Cambridge University Press, New York (1986).
- [15] M. Methfessel, A. T. Paxton, *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*, Phys. Rev. B, 40 (1989) 3616-3621.

- [16] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, J. Chem. Phys., 92 (1990) 5397-5403.
- [17] R. Bader, *A Quantum Theory of Molecular Structure and its Applications*, Chem. Rev., 91 (1991) 893-928.
- [18] W.H. Baur, Z. Krist, *Rutile-type derivatives*, Kristallogr., 209 (1994) 143-150.
- [19] P.I. Kingsbury Jr, W.D. Ohlsen, O.W. Johnson, *Defects in Rutile. II. Diffusion of Interstitial Ions*, Phys. Rev., 175 (1968) 1099-1101.
- [20] M. Yamaguchi, E. Akiba, in *Materials Science and Technology*, edited by R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramers, (VCH, New York, 1994) 3B, p.333.
- [21] T. Tayeh, S.F. Matar, M. Nakhl, M. Zakhour, J.-F. Silvain, J-L. Bobet, Commun. ESSC14, July 2013, Bordeaux-France. Title : *Hydrogen iono-covalence induced by chemical modifications of MgH₂*.
- [22] P. Vajeeston, P. Ravindran, H Fjellvåg, *Theoretical investigation on low surface energy and nanowires of MgH₂*, Nanotechnology, 19 (2008) 275704.
-